Rok 1931 Tom IX Zeszyt 1—2

ROCZNIKI FARMACJI

ORGAN POLSKIEGO TOWARZYSTWA POPIERANIA NAUK FARMACEUTYCZNYCH

(„LECHICJA")

TREŚĆ ZESZYTU 1—2:

WARSZAWA 1931

Polskie Towarzystwo Popierania Nauk Farmaceutycznych „Lechicja", mieszczące się w gmachu Zakładów Farmaceutycznych Uniwersytetu Warszawskiego (Krakowskie Przedmieście 26/28), ma na celu—„popieranie nauk farmaceutycznych oraz okazywanie pomocy farmaceutom, pracującym na polu naukowem lub chcącym poświęcić się karjerze naukowej" (§ 2 Statutu).

Składka członkowska z prenumeratą „ROCZNIKÓW FARMACJI" włącznie, uchwalona na nadzwyczajnem ogólnem zebraniu Towarzystwa w dniu 17.X.1924, wynosi:

dla członków wspierających 100 zł. rocznie,
dla członków zwyczajnych 20 zł. rocznie,
dla członków nadzwyczajnych 5 zł. rocznie (bez „Roczników Farmacji").

Wpisowe (jednorazowe) 5 zł.

Składki należy wpłacać skarbnikowi na zebraniach lub wnosić do P. K. O. na konto czekowe 5389.

Adres Redakcji „ROCZNIKÓW FARMACJI":
Warszawa, Uniwersytet, gmach Zakładów Farmaceutycznych, Krakowskie Przedmieście 26/28.

Adres redaktora odpowiedzialnego:
Warszawa, Wolska 10, apteka, telefon 617-50.

Z Zakładu Chemji Farmaceutycznej i Toksykologicznej
Uniwersytetu Warszawskiego.

Kierownik: Prof. Dr. J. ZALESKI.

STANISŁAW KRAUZE.

Badania nad terpentyną polską.

CHARAKTERYSTYKA TERPENTYN.

Nazwa „terpentyna" wymaga pewnych objaśnień, gdyż często mianem tem obejmuje się dwie rzeczy różne: żywicę, wyciekającą z naciętych drzew iglastych, a również produkt destylacji tejże — olejek terpentynowy. Na rynku handlowym powszechnie stosują nazwę „terpentyna" do olejku terpentynowego. Zaznaczam, że tak samo w pracy niniejszej przez „terpentynę" rozumie się wyłącznie olejek terpentynowy.

Zależnie od sposobu fabrykacji, są trzy główne rodzaje terpentyn [1]):

1) terpentyna balsamiczna (ang. oil of turpentine, franc. essence de térébentine, niem. eigentliches Terpentinöl, Terpentinbalsamöl), otrzymywana przez destylację z parą wodną żywicy drzewa sosnowego;

2) terpentyna drzewna (ang. wood turpentine oil, franc. essence du bois, niem. Holzterpentinöl), otrzymywana przez destylację z przegrzaną parą wodną różnych części—przeważnie pieńków — drzewa sosnowego;

3) terpentyna rozkładowa (ang. pin tar oil, franc. essence de pin, niem. Kienôl), otrzymywana przez suchą destylację drzewa sosnowego.

[1]) V. Grafe — Warenkunde u. Technologie d. Gärungsgewerbe, Riechstoffe. 3, 1, 572 (1929).

Do tych trzech głównych typów dodać można jeszcze dwa rodzaje, które ukazują się na rynku handlowym w niewielkich ilościach:

1) terpentynę otrzymywaną z igieł świerku i sosny;

2) terpentynę siarczynową wzgl. siarczanową (niem. Sulfit — Sulfatterpentinöl), otrzymywaną jako produkt uboczny, przy fabrykacji celulozy.

W zależności od miejsca pochodzenia i od gatunków rodzaju Pinus, rozróżniamy terpentynę amerykańską (głównie Pinus palustris i heterophylla), francuską Pinus Pinaster s. maritima), austrjacką i hiszpańską (Pinus Laricio), polską, niemiecką i rosyjską (Pinus silvestris), indyjską (Pinus longifolia), grecką, włoską i algierską (Pinus halepensis). Zależnie od sposobów fabrykacji lub gatunku drzewa, zmieniają się własności fizyczne i chemiczne oraz skład poszczególnych terpentyn. Głównym składnikiem, który stanowi o wartości terpentyny, są pineny; te zaś, występując w formie prawo lub lewoskrętnej, są przyczyną zmiennej skręcalności terpentyn, więc terpentyny amerykańskie, są prawo- lub lewoskrętne, francuskie, hiszpańskie, austryjackie — lewoskrętne, polskie i rosyjskie — prawoskrętne. Pod względem ilości najwięcej terpentyny dostarcza Ameryka [2]) (67% produkcji światowej), potem idzie Francja (22%), Hiszpanja (5%), wreszcie Grecja i Algier. Terpentyny z innych źródeł zjawiają się w małych ilościach i nie mogą wystarczyć często na potrzeby lokalne.

Własności fizyczne i chemiczne niektórych terpentyn oraz procentową zawartość poszczególnych frakcyj, omówili w literaturze polskiej H. Ruebenbauer [3]) i O. Achmatowicz [4]).

Jedno z najbardziej ważnych zastosowań, jakie ma terpentyna, zasadza się na użyciu jej jako materjału do otrzymywania syntetycznej kamfory, wodanu terpinu i t. p. Do niedawna uważano za jedyny gatunek terpentyny, nadający się do syntez powyższych, terpentynę balsamiczną. W r. 1909 Vèzes [5]) na Kongresie Międzynarodowym w Bordeaux podał następującą defini-

---

[2]) Bericht Schimmel — 94 (1926).

[3]) H. Ruebenbauer — Olejki eteryczne (1924).

[4]) Wiad. farm. 2, 3, 4 (1928).

[5]) Dupont, Ann. Chim. Phys. 1. 186 (1924).

cję terpentyny balsamicznej: „Terpentyna jest produktem, otrzymywanym wyłącznie przez destylację z wodą lub parą wodną (ale nieprzegrzaną) żywicy, pochodzącej z różnych gatunków sosny. Jest to ciecz ruchliwa, lotna, o charakterystycznym zapachu, bezbarwna, a niekiedy zabarwiona na słabo żółto lub na jasno-zielono. Olejek terpentynowy zaczyna wrzeć przy 152 — 156° i poniżej 164° powinno przedestylować conajmniej 80%. Olejek terpentynowy powinien mieć odczyn obojętny lub słabo kwaśny (na 1 kg. olejku terpentynowego powinno się zużywać nie więcej jak 0,5 g KOH)". Od przytoczonej definicji Vèzesa nie różni się wielce określenie terpentyny, przyjęte przez IV Kongres Chemji Przemysłowej. który odbył się w Bordeaux w r. 1924 [6]). Przyjęto ciężar właściwy przy 15° nie niższy od 0,860, początek wrzenia 152°, do 170° powinno przedestylować 90% wag., do zobojętnienia 1 kg. terpentyny powinno się zużyć max. 1,5 g KOH. Znany badacz francuski, Dupont [7]), nazywa terpentyną produkt, wrzący poniżej 180° otrzymany wyłącznie przez destylację żywicy z parą wodną. Dupont dzieli terpentynę na 2 gatunki: 1) zawierający pineny jako składnik główny, 2) niezawierający pinenów lub też zawierający je w nieznacznej ilości, jako składnik główny może wystąpić wtedy jakikolwiek inny węglowodór.

Próbne żywicowania w Polsce z wynikiem bardzo pomyślnym przeprowadzał O. Achmatowicz [8]). W produkcie destylacji znaleziono ilości pinenów, odpowiadające definicji Vèzesa.

Amerykańska [9]) produkcja terpentyny poszła w kierunku wykorzystania wielkich zapasów drzewa martwego, odpadkowego, szczególnie pieńków i korzeni. Najpierw próbowano destylacji bezpośredniej, rozkładowej. Okazało się jednak, że produkt otrzymany tą drogą miał nieprzyjemny zapach, własnościami fizycznemi i chemicznemi zaś znacznie różnił się od terpentyny balsamicznej. Z tych czasów pochodzą liczne patenty rafinacji terpentyny, ale wszystkie one okazały się nader kosztowne i niedogodne. Twórcą nowego procesu destylacji nie bezpośredniego, ale z przegrzaną parą wodną i następnie ekstrakcji zapomocą

---

[6]) Ann. falsific. 21 241, 5 (1929).

[7]) l. c.

[8]) Przemysł Chem. 75 (1926).

[9]) Riemersma — Chem. Ztg. 85, 823 (1927).

rozpuszczalników, był Homer T. Yargan w 1906 r. Proces ten miał tę dogodność, że za jednym ciągiem można było otrzymać żywicę i płynne produkty, a poza tem dzięki parze wodnej unikało się wysokiej temperatury, a przez to zanieczyszczeń produktami rozkładowemi drewna.

Sposób fabrykacji terpentyny drzewnej w jednej z największych fabryk amerykańskich — Hercules Powder Company — jest następujący [10]. Do przeróbki używa się wyłącznie pieńków starych, leżących w ziemi przynajmniej lat 10. Pieńki, po wydobyciu z ziemi, specjalnemi maszynami zostają pocięte na drobne kawałeczki, wielkości zapałek. Takim materjałem napełnia się prostopadłe kotły połączone w baterję i wpuszcza przegrzaną parę wodną, wtedy wszystkie produkty lotne uchodzą. Mieszaninę terpenów i pary wodnej zbiera się w specjalnych zbiornikach, dolną warstwę wodną oddziela się od terpenowej. W drzewie pozostaje jeszcze dużo żywicy i terpenów trudno lotnych, wyciąga się je w tych samych ekstraktorach zapomocą benzyny. Benzynę oddestylowuje się, pozostaje żywica, którą specjalnie oczyszcza się najpierw destylacją pod zwykłem ciśnieniem, a potem pod zmniejszonem, w ten sposób w ciekłej żywicy niema lotnych składników, jeszcze raz oczyszcza się ją, oziębia i wlewa do zbiorników, w których zastyga. Surową terpentynę oczyszcza się zapomocą ługu, wreszcie zapomocą kolumn rektyfikacyjnych wyodrębnia się poszczególne frakcje, które poddaje się jeszcze jednorazowej destylacji. Jako materjał uboczny występuje frakcja wyżej wrząca, zawierające alkohole terpenowe (terpineol, borneol, alkohol fenchylowy) oraz dużą ilość dwupentenu, jest to t. zw. Pine — öl, służący do fabrykacji sztucznych pachnideł oraz jako środek do konserwowania budulca. Starannie rozfrakcjonowana terpentyna drzewna zawiera zawsze niewielkie ilości dwupentenu, który jest również składnikiem nawet terpentyn balsamicznych. W porównaniu z terpentyną balsamiczną, terpentyny drzewne mają cokolwiek gorszy zapach i trochę mniejszą ilość pinenów. Jednak drogą cząstkowej destylacji można przygotować produkt o bardzo wysokiej zawartości pinenów. Według Riemersma (1927) [11] — starannie rozfrakcjonowana i oszyszczo-

---

10) Riemersma, l. c.
11) Riemersma, l. c.

na terpentyna drzewna bezwzględnie nadaje się do przeróbki na wodan terpinu i kamforę.

Riemersma sądzi, że wnioski Austerweila [12]), który uważa, że terpentyna drzewna stoi o wiele niżej od balsamicznej, prawdopodobnie pochodzą z tych czasów, kiedy fabrykacja terpentyny zapomocą destylacji z przegrzaną parą wodną nie osiągnęła teraźniejszego stopnia rozwoju. Niemiecka Komisja Normalizacyjna nie uznała terpentyny drzewnej za produkt równowartościowy z terpentyną balsamiczną. Natomiast przeciwne orzeczenie wydała Amerykańska Komisja Normalizacyjna, która podzieliła terpentyny na dwie klasy:

1) terpentynę balsamiczną i drzewną,
2) terpentynę rozkładową.

Rozgraniczenie to zdaje się być słusznem, bo własności dwóch pierwszych są podobne, stałe fizyczne oraz skład chemiczny terpentyny rozkładowej wykazują znaczne różnice.

Przepisy American Society for Testing Materials i Bureau of Standards są następujące:

	Terpent. balsamiczna lub drzewna		*Terpent. rozkładowa*	
	Max.	*Min.*	*Max.*	*Min.*
Cięż. wł. przy $15{,}5^0$ . .	0,875 —	0,860	0,875 —	0,860
Współczynnik załamania przy 20^0	1,478 —	1,465	1,483 —	1,463
Pozostałość po polimeryzacji 38 norm. H_2SO_4 (100,92% H_2SO_4 = 4% wolnego SO_3). Objętość	2%	—	2%	—
Współczynnik załamania przy 20^0	—	1,5	—	1,480
Konsystencja powinna być gęsta, barwa zaś słomkowo-żółta lub ciemniejsza				

[12]) Chem. Ztg. 26, 249 (1927).

Początek wrzenia . . .	160^0	150^0	157^0	150^0
Do 170^0 destyluje przy 760 mm	—	90%	—	60%
			Do 180^0 powinno przedestylować (760 mm) min. 90%	

Surowa terpentyna rozkładowa może zawierać, jako zanieczyszczenia: alkohol metylowy, aceton, kwas octowy i t. p.; jest ona ciemna, zanieczyszczona oprócz tego produktami smołowemi i fenolami.

Po przemyciu wodą i ługiem, uwalnia się ją od produktów kwaśnych i następnie rozfrakcjonowuje: do 150^0 zbiera się produkt nazywany esencją żywiczną, od 150^0 do 180^0 właściwą terpentynę rozkładową, powyżej 180^0 — olej żywiczny. Zdolność reagowania terpentyny rozkładowej z chlorowcami i kwasami jest mniejsza, aniżeli terpentyny balsamicznej, zjawiska zaś polimeryzacyjne występują łatwiej.

Próby z terpentyną białowieską.

Materjał przeze mnie badany był terpentyną białowieską, z fabryki „Terebenthen". Szczegółowy sposób fabrykacji jest trzymany w tajemnicy. Według udzielonych mi życzliwie wiadomości mniej więcej następujący.

Pieńki, po wydobyciu z ziemi, są cięte na mniejsze kawałki. Produkt ten, zawierający dużo wilgoci, wkłada się do retort, w specjalny sposób równomiernie ogrzewanych [13]), a mianowicie ogrzewa się retorty nie bezpośrednio, lecz zapomocą gazów spalinowych, starając się nigdy nie przekraczać temperatury ok. 180—200^0, potem dopiero, w celu zwiększenia wydajności destylatów, wprowadza się przegrzaną parę wodną, wreszcie temperaturę podnosi się jeszcze wyżej, po oddestylowaniu ciekłych produktów, pozostaje w retortach węgiel drzewny. Należy zaznaczyć, że węgiel drzewny jest cennym produktem, który fabryka również wypuszcza na rynek handlowy. Fabryka białowieska ekstrakcji, jak

---

[13]) P. P. 11970 z dn. 20.2.1923.

to ma miejsce przy metodzie Hercules Powder Company, zupełnie nie stosuje.

Produktu w ten sposób otrzymanego nie można nazwać terpentyną rozkładową. Unika się przegrzania ścianek kotła, cały czas destylacji idzie terpentyna z parą wodną, najpierw z parą, wytwarzającą się z wilgoci drewna, a później z parą doprowadzoną z zewnątrz. Ostatnie tylko frakcje mogą być upodobnione z rozkładowym olejem żywicznym, ale są one zbierane oddzielnie.

Już na zasadzie sposobu fabrykacji można było zgóry przewidywać, że produkt fabryki „Terebenthen" powinien stać najbliżej terpentyny drzewnej.

W pracy mojej chodziło mi o wyjaśnienie, czy można z terpentyny białowieskiej wyodrębnić znaczną ilość pinenów, czy zawierają się frakcje, któreby opłacało się przerabiać na kamforę, wodan terpinu i t. p., a przedewszystkiem czy pewne frakcje takiej terpentyny można wprowadzić do Farmakopei, jako Ol. Terebinthinae i czy będą one odpowiadać wymaganiom, jakie Farmakopea stawia dla olejku terpentynowego.

Pierwsze próbki terpentyny, wrzące mniej więcej w granicach od 160^0 do 180^0, były zanieczyszczone, co uwidaczniało się już przy destylacji. Terpentynę wykłócałem z wodą, warstwę wodną badałem na zanieczyszczenia. Próbą jodoformową oraz nitroprusydkiem sodu stwierdziłem obecność acetonu, alkoholu metylowego nie wykryłem. Zwróciłem uwagę firmie „Terebenthen", że do celów farmaceutycznych terpentyna musi być dokładnie oczyszczona i powinna wrzeć głównie w granicach od 155^0 do 165^0. W próbkach, które mi po tych uwagach zostały dostarczone, acetonu nigdy nie znalazłem. Z takim produktem były wykonane wszystkie moje doświadczenia następne.

Oczyszczanie terpentyn.

Surowe terpentyny, jakąkolwiek z opisanych metod otrzymane, są poddawane oczyszczeniu; w tym celu stosuje się wiele sposobów, ochranianych przeważnie patentami. W badaniach swoich laboratoryjnych spróbowałem środków najczęściej stosowanych, a więc kwasów i zasad. Patent amerykański [14]) omawia sposób

[14]) Podług Chem. Zentr. 2, 1699 (1926).

oczyszczania terpentyny rozkładowej i upodabniania jej do terpentyny balsamicznej zapomocą działania kwasem siarkowym lub fosforowym. Sposób powyższy zastosowałem do terpentyny o stałych:

$$d\frac{15}{15} = 0,862;\ n_D^{20} = 1,4708;\ \alpha_D^{20} = +19,7^0;$$

$$\text{t. wrzenia } 163^0 - 180^0.$$

Terpentyna przy destylacji dała frakcje:

1)	od 163° do 170°	w ilości	58,5%	z α_D^{20} =	+ 21,4°
2)	„ 170° — 175°	„	25	„	+ 17,9°
3)	„ 175° — 180°	„	14	„	+ 16,8°
4)	Pozostałość	„	2,5		—

Dodawałem kwasu siarkowego (1+1) w ilości nie większej od 3%, bardziej stężony kwas, bądź też większa jego ilość powodowały gwałtowne sczerwienienie materjału; następnie gotowałem z chłodnicą zwrotną w ciągu 2 godzin, produkt reakcji zobojętniłem roztworem sody, przemyłem wodą, pozostawiłem z $CaCl_2$, otrzymałem ciecz żółtawą. W doświadczeniach swych stwierdziłem, że działanie kwasu siarkowego nie zmieniało wybitnie granic temperatury wrzenia, jak również skręcalności. Natomiast słabszy od kwasu siarkowego kwas fosforowy (84%) zachował się odmiennie: w ciągu takiego samego czasu ogrzewania (2 godz.) wybitnie polimeryzował terpentynę (temperatura wrzenia podniosła się i przekroczyła 200°) oraz usuwał zupełnie skręcalność; kwas fosforowy farmakopealny (25%) usunął skręcalność po $2^1/_2$ godz.

Po działaniu H_2SO_4 (1 + 1) w ilości 3% przez 2 godziny, otrzymałem produkt o stałych:

$$d\frac{15}{15} = 0,864;\ n_D^{20} = 1,4769;\ \alpha_D^{20} = +16,5^0$$

który przy destylacji dał frakcje następujące:

1)	od 166° do 170°	w ilości	30,5%	z α_D^{20} =	+ 18,9°
2)	„ 170° — 175°	„	44	„	+ 17,1°
3)	„ 175° — 180°	„	17,5	„	+ 12,9°
4)	Pozostałość	„	8		—

Po działaniu kwasu fosforowego (84%) w ilości 3% przez 2 godziny, otrzymałem produkt o stałych:

$$d \frac{15}{15} = 0,873; \; n_D^{20} = 1.4924; \; \alpha_D^{20} = 0$$

który przy destylacji dał frakcje następujące:

1)	od 171° do 180°	w ilości	25,5%
2)	„ 180° — 190°	„	30,5
3)	„ 190° — 200°	„	12
4)	Pozostałość	„	32

Działanie polimeryzacyjne kwasów sprawdziłem również na d — pinenie „Kahlbauma":

t. wrzenia 156 — 160°; $n_D^{20} = 1,4658$; $\alpha_D^{20} = +39,5°$.

Na każde 50 g d—pinenu Kahlb. dodawałem 0,5 cm³ H_3PO_4 (84%), skręcalność zmniejszała się w sposób następujący:

Po godzinie gotowania $\alpha_D^{20} = +31,3°$, po 2 godz. $\alpha_D^{20} = +11°$, po 3 godz. $\alpha_D^{20} = +4,3°$, po 4 godz. skręcalność została całkowicie usunięta. Po 4 godz. ogrzewania w takich samych warunkach z H_2SO_4 (c wł. 1,84) skręcalność wynosiła $+5,2°$.

Ponieważ przy działaniu kwasów nie otrzymały się produkty o niższych temperaturach wrzenia, sposób powyższy oczyszczania terpentyny do materjału polskiego nie nadaje się.

Następnie próbowałem oczyszczania terpentyny zapomocą stałego KOH (10% w stosunku do wziętej terpentyny): ogrzewałem w ciągu 2 godzin z chłodnicą zwrotną, oddestylowałem i powtórnie ogrzewałem ze stałym KOH, dopóki nie przestał się strącać czarny osad zanieczyszczeń.

Terpentyna oczyszczana ługiem:

frakcja o t. wrz. 155 — 161°; $n_D^{20} = 1,4682$; $\alpha_D^{20} = +27°$.

Czas ogrzewania w godz.	n_D^{20}	α_D^{20}
2	1,4685	+26,4°
2	1,4678	+26,1°
2	1,4678	+27,8°
2	1,4678	+27,86°
7 bez przerwy	1,4681	+27,9°

Okazało się, że po 2-godzinnem ogrzewaniu z KOH, temperatura wrzenia terpentyny ze 155 — 161° zmieniła się na 152 — 172°. Stałe fizyczne: współczynnik załamania i skręcalność początkowo ulegały wahaniom, a następnie po 6 godz. ogrzewaniu ustalały się. Przy dłuższem ogrzewaniu zatracały się frakcje niżej wrzące, co wskazywało na stratę pinenów. Widocznie tworzyły się tutaj mniej wartościowe związki jednopierścieniowe, wobec tego ogrzewania z ługami nie należy prowadzić zbyt długo. Najlepiej i najszybciej przebiega oczyszczanie sodem metalicznym: już po godzinie ustalają się stałe fizyczne, nie obserwuje się przytem tak znacznej straty we frakcji pinenowej, jak przy oczyszczaniu ługami. Obserwowałem często, że, dopiero przy oczyszczaniu terpentyn polskich sodem metalicznym otrzymuje się frakcje o niższych temperaturach wrzenia, odpowiadających α pinenowi. Ten fakt jest objaśniony przez Semmlera [15]) obecnością w terpentynie związków o charakterze estrowym i ketonowym. Związki te destylują razem z pinenem i podnoszą jego temperaturę wrzenia. Pod wpływem sodu metalicznego związki te ulegają zesmoleniu, a terpentyna oczyszczona daje pierwszą frakcję wolnego α pinenu.

Do oczyszczania terpentyny polskiej nadaje się bardzo sód metaliczny. Zawsze zaznaczać to będę, ilekroć doświadczenia wykonane będą z terpentyną, oczyszczoną sodem metalicznym.

Terpentyna farmakopealna.

Terpentyna, stosowana jako lek do celów zewnętrznych, a również i wewnętrznych, powinna zawierać pineny i odpowiadać określonym warunkom, przedewszystkiem farmakopee wyraźnie podkreślają, że mają na myśli wyłącznie terpentynę balsamiczną. Wymagania stawiane przez poszczególne farmakopee są następujące:

	d 15°	α_D^{20}	t. wrzenia	Powinno przedest.
Amerykańska	0,854—0,866 (25°)	+ lub —	154—170°	90%
Angielska	0,860—0,870		156—180°	
Japońska	0,860—0,877		155—165°	
Niemiecka	0,855—0,872 (20°)	+ 15 do — 40°	155—165°	80%

[15]) Semmler, Die ätherischen Oele 2, 256 (1906).

Rosyjska	0,858—0,876			
Szwedzka . . .	0,860—0,875	+ 30 do —30°	152—166°	80%
Szwajcarska (1907)	0,859—0,876		150—170°	90%
Projekt Farmakopei Polskiej. . .	0,858—0,876	— 30 do + 40°	150—165	80%

Badając terpentynę polską, przeprowadzałem próby porównawcze z terpentyną balsamiczną, lewoskrętną DAB 6 z firmy „Kahlbaum".

	Terpent. polska	Terpent. niemiecka
$d\frac{15}{15}$	0,862	0,870
α_D^{20} przed destylacją nad sodem .	+ 27,5°	— 7,5°
α_D^{20} po destylacji nad sodem . . .	+ 29,5°	— 7,8°
temperatura wrzenia	155—164°	157—170° i wyżej
Z 50 cm³ terpentyny nieoczyszczonej z kolbki obj. 150 cm³ przedestylowało	49 cm³ = 98% (155—164°)	43 cm³ = 86% (157—165°)
Po oczyszczeniu sodem przedestylowało	91% obj.	93% obj.

Przepis farmakopei niemieckiej wyd. 5 wymagał, aby 1 cm³ terpentyny rozpuszczał się bez zmętnienia w 7 cm³ alkoholu 90° (próba na zafałszowanie benzyną). Okazało się, że wiele terpentyn, odpowiadających zresztą wszystkim pozostałym przepisom, próby tej nie mogło wytrzymać. Wydanie 6 farmakopei niemieckiej [16]) wymaga, by 1 cm³ terpentyny mógł się rozpuścić w 12 cm³ alkoholu 90°. Próby porównawcze wykazały, że 1 cm³ terpentyny po dodaniu:

Ilość cm³ dodanego alkohol. 90°	terpentyna polska	terpentyna niemiecka	polska destyl. nad sodem	niem. destyl. nad sodem
7	nie rozp. się	nie rozp. się	nie rozp. się	nie rozp. się
10	"	"	"	rozpuszcza się
12	rozpuszcza się	mętnawa!	rozpuszcza się	"
12—20	"	rozp. się	"	"

[16]) DAB 6 — 493.

Wynika z powyższego, że wymaganie rozpuszczenia się 1 cm^3 terpentyny w 7 cm^3 alkoholu 90^0 jest zbytnio wygórowane i musi być obniżone przynajmniej do 12 cm^3.

Pozostałość po 1-godzinnem odparowaniu na kąpieli wodnej 1 g terpentyny balsamicznej wynosi poniżej 0,5%, terpentyny drzewnej — poniżej 1%:

	Polska	Niemiecka
Z 1 g pozostało	0,003 g	0,004 g

Przytoczone wyżej próby porównawcze wykazały, że terpentyna polska omówionym wymaganiom w zupełności odpowiada

Reakcje barwne.

Jak wyżej kilkakrotnie wspominałem, najcenniejszym rodzajem terpentyny jest terpentyna balsamiczna, najmniej wartościowym terpentyna rozkładowa. Wobec tego bardzo ważnem jest wykrycie obecności terpentyny rozkładowej w terpentynie balsamicznej; jednakże jest to kwestja bardzo trudna, bo wszelkie reakcje barwne zawodzą. Dają one tylko wtedy wynik dodatni, jeśli chodzi o zafałszowanie wielkiemi ilościami terpentyny rozkładowej i w dodatku źle oczyszczonej. Nawet przyjęta przez Komisję Niemiecką [17]) próba Herzfelda [18]) ze stałym KOH nie jest pewna.

Poniżej przytaczam rezultaty moich spostrzeżeń nad reakcjami barwnemi terpentyny. Próby te wykonywałem z terpentyna polską, porównywując je zawsze z terpentyną balsamiczną „Kahlbauma".

I. Próba Herzfelda z ługiem:

3 cm^3 badanej terpentyny pozostawia się w ciągu 4 godzin z kawałkiem stałego KOH. W razie obecności terpentyny rozkładowej, ług i terpentyna barwią się szybko na żółto-brunatno. Wolff [19]) zmodyfikował próbę Herzfelda: 5 cm^3 terpentyny ogrzewa się z 1 cm^3 KOH (32%) na kąpieli wodnej, często skłócając

---

[17]) H. Thoms i F. Unger-Arch. Pharm. 264, 572 (1926).

[18]) Z. öff. Chem. 456 (1903).

[19]) Farben Ztg. 16,1.

Czyste terpentyny pozostają bezbarwne lub słabo żółte, zanieczyszczone zaś terpentyną rozkładową barwią się na brunatno, niejednokrotnie wydziela się na granicy zetknięcia cieczy ciemna żywica.

Próby z KOH w roztworze (32%) — wykonane według przepisu Wolffa:

Polska niedest.	Niem. niedest.	Polska dest. nad sodem	Niem dest. nad sodem
KOH żółtawo zabarwione	KOH czerwony	KOH żółtawo zabarwione	KOH żółtawo zabarwione
terpentyna bezbarwna, tak jak destylowana	terpentyna bronzowa	terpentyna bezbarwna	terpentyna bezbarwna

Próby ze stałym KOH — wykonane według przepisu Herzfelda.

Czas obserwacji	Polska niedestyl.	Niemiec. niedestyl.	Polska destylow.	Niemiecka destylow.	Polska dest. n. sodem	Niem. dest. n. sodem
po 15 min.	Płyn i KOH żółknie	Płyn i KOH żółknie	Płyn i KOH żółknie	Płyn bezbarwny, KOH b. lekko żółknie	Płyn i KOH bezbarwne	Płyn i KOH bezbarwne
po 2½ godz.	barwy silniejsze	barwy silniejsze	barwy silniejsze	barwy silniejsze, ale słabsze niż u polskiej	Płyn i KOH bezbarwne	Płyn i KOH lekko żółkną
po 4 godz.	Płyn i KOH brunatne	Płyn i KOH brunatne	Płyn i KOH żółto-brunatne	Płyn słabo żółty, KOH żółto-brunatne	Płyn i KOH bezbarwne	Płyn u dołu lekko żółknie, KOH żółtawe

W terpentynie oczyszczonej ciepłym $Ca(OH)_2$ [20]), a następnie rozfrakcjonowanej (Ol. terebinth. rectificat.), frakcja pinenowa do 162° z ługiem stałym nie barwi się wcale lub też bardzo słabo, natomiast frakcja następna wykazuje silne zabarwienia

[20]) DAB 6 — 494.

II. Próba Hezfelda z kwasem [21]).

Przy skłócaniu równych objętości terpentyny oraz kwasu siarkawego, warstwa oleista barwi się w obecności terpentyny rozkładowej żółto-zielono. Nieraz starsze roztwory kwasu siarkawego dają takie zabarwienie z terpentyną najczystszą balsamiczną. Dlatego to Wolff, chcąc tę niedogodność usunąć, wykłóca 5 cm^3 terpentyny z 5 cm^3 świeżo nasyconego roztworu siarczynu sodowego i 0,5 cm^3 kwasu siarkowego (1+4), po skłóceniu powstaje zielonkawe zabarwienie. Jeżeli po dodaniu następnych 3 cm^3 kwasu, zabarwienie nie wystąpi, próbę tę uważa się za ujemną. Już sam nadmiar kwasu powoduje zabarwienie czystych balsamicznych terpentyn.

Polska	Niemiecka	Polska dest. n. sodem	Niemiecka dest. n. sodem
Olej słabo zielonkawy	Olej słabo zielonkawy	Olej zielonkawy	Olej bezbarwny

Należałoby tę próbę zaliczyć do charakterysticznch prób, bo ona podkreśliła obecność w terpentynie polskiej śladów produktów swoistych dla terpentyny rozkładowej.

III. Próba Wolffa [22]).

5 cm^3 terpentyny zagotowuje się z 5 kroplami nitrobenzenu, potem dodaje się 2 cm^3 25% HCl i utrzymuje w ciągu 10 sekund w temperaturze wrzenia (niektóre terpentyny bardzo gwałtownie reagują). W obecności terpentyny rozkładowej występuje brunatne zabarwienie warstwy terpentynowej, warstwa kwasowa zaś barwi się na kolor brunatny lub czarny. Terpentyny balsamiczne nie barwią się wcale lub słabo na kolor jasno-żółty, kwas zaś barwi się na kolor brudny i jasno brunatny.

	Warstwa oleista	Warstwa kwasowa
Polska niedestylowana (2 różne próbki)	I bezbarwna II brudno-żółta	I ciemno-żółta II ciemno-żółta
Niemiecka niedestyl. (2 różne próbki)	I zielonkawa II czarna	I jasno-żółta II ciemno-bronzowa

---

[21]) Pharm. Ztg. 281 (1917).

[22]) Chem Ztg. 198 (1912); Wolff—Die Lösungsmittel d. Fette, Oele u. Wachse — 72 (1927).

IV. Próba Piesta [23]).

5 cm^3 terpentyny wykłóca się z 5 cm^3 bezwodnika kwasu octowego, a następnie, studząc wodą, dodaje 10 kropel stęż. HCl. Po ostudzeniu rozgrzanej cieczy, dodaje się jeszcze 5 kropel HCl i skłóca. Czysta terpentyna pozostaje prawie bezbarwna, zanieczyszczona zaś terpentyną rozkładową ciemnieje lub barwi się na czarno.

Polska	Niemiecka	Polska destyl. n. sodem	Niemiecka destyl n. sodem
Ciemno-żółta, szybko czernieje	jasno-żółta	Bezbarwna, dolna warstwa różowa	bezbarwna

V. Próba Wolffa z błękitem pruskim [24]).

5 kropel terpentyny skłóca się silnie w ciągu 15 sekund z 4 cm^3 żelazicjanku potasu (0,5 g w 250 cm^3 wody) oraz z 4 cm^3 chlorku żelazowego (3 cm^3 $FeCl_3$ farmakopealnego w 250 cm^3 wody). W obecności terpentyn rozkładowych lub drzewnych powinno natychmiast lub po 3 minutach wystąpić zabarwienie niebieskie. Zabarwień zjawiających się później nie należy uwzględniać. Zwykle trzeba równolegle przerabiać próby z materjałem wiadomym, niezafałszowanym. Wolff uważa próbę tę za najczulszą, jednakże w moich doświadczeniach i ona nie jest pewna. Z intensywności zabarwienia chciano określić ilościowo zanieczyszczenia terpentyną rozkładową. Niestety barwy występujące nie tyle zależą od ilości dodanej terpentyny rozkładowej, co od jej rodzaju.

Polska	Niemiecka	Polska destyl. n. sodem	Niemiecka destyl. n. sodem
Mieszanina zielonkawa	zielonkawa	bronzowa ciemno-żółta	bronzowa
W miejscu zetknięcia zabarwienie niebieskawe, silniejsze u niemieckiej, niż u polskiej.		Miejsce zetknięcia zielonkawe, po godzinie niebieskawe, po 2 godz. niebieskie.	

VI. Próba Halphena (na oleje i kwasy żywiczne [25]).

Rozpuszcza się trochę terpentyny w roztworze fenolu (1 cz. fenolu + 2 cz. czterochlorku węgla), roztwór umieszcza się na du-

[23]) Chem. Ztg. 22 (1912).

[24]) Wolff — Die Lösungsmittel... S. 77.

[25]) Pharm. Zentrh. 50, 346.

żem szkiełku zegarkowem, a na środku tegoż stawia się mniejsze szkiełko z rotworem bromu (1 obj. bromu+1 obj. czterochlorku węgla). W obecności żywicy roztwór fenolu zabarwi się dzięki parom bromowym na kolor niebieski lub niebiesko-fioletowy. Próbę tę można też w ten sposób wykonać, że wpuszcza się wprost roztwór bromu na brzeg roztworu fenolowego.

Polska.	Niemiecka	Polska destyl. n. sodem	Niemiecka dest. n. sodem.
Różowo-buraczkowe.	Różowo-buraczkowe.	Żółto-zielone.	Żółto-zielone.

VII. Próba Utza [26]).

Po zmieszaniu w równych objętościach z odczynnikiem Bettendorfa (5 cz $SnCl_2$ z 1 cz. stęż. kwasu solnego wysycone chlorowodorem) terpentyna rozkładowa lub odczynnik barwią się na malinowo, czyste terpentyny zaś -- pomarańczowo lub żółto.

Polska	Niemiecka
Kwas zabarwił się malinowo	Kwas zabarwił się malinowo
Polska destyl. n. sodem	*Niemiecka destyl. n. sodem*
Kwas czerwonawy	Kwas czerwonawy

Przy skłócaniu niedestylowanej terpentyny niemieckiej ciecz się silnie rozgrzewała i wydzieliły się ładnie wykształcone kryształy $SnCl_2$. Terpentyna polska tych kryształów nie wydzielała od razu, a dopiero po pewnym czasie. Szczególnie szybko $SnCl_2$ powstawał przy terpentynach starych, spolimeryzowanych. Ponieważ farmakopea wymaga nieraz terpentyny spolimeryzowanej przy zatruciach fosforem, próba z odcz. Bettendorfa może być stosowana dla charakterystyki starych terpentyn.

Próby z podfosforynem wapniowym.

Obecnie, zamiast odczynnika Bettendorfa, stosuje się w farmakopei podfosforyn wapnia (1 cz. $Ca(H_2PO_2)_2$ w 9 cz. HCl 25%), jako środek redukujący przy wykrywaniu arsenu. Ten nowy odczynnik zastosowałem do prób z terpentyną. Równe objętości terpentyny i podfosforynu ogrzewałem we wrzącej łaźni wodnej w ciągu 15 minut. Okazało się, że odczynnik działa bar-

[26]) Chem. Rev. 100 (1905).

dzo silnie i w większości wypadków powoduje zabarwienie warstwy olejowej na żółto, warstwy kwasowej zaś na ciemno-żółto lub czarno. Terpentyna dokładnie oczyszczona nie daje żadnych zabarwień. Reakcja ta jest o tyle charakterystyczna, że wykazuje z jaką łatwością ulegają rozkładowi preparaty terpenowe. A więc np. czyste preparaty Schimmla lub Kahlbauma z zasady barwią się z podfosforynem, po oczyszczeniu sodem metalicznym zabarwienia nie dają; następnie po miesiącu znowu zaczynają dawać wyraźne zabarwienie. Oprócz tego intensywność zabarwienia przy reakcji z podfosforynem jest miarą tego, jak wielki osad wydzieli się przy oczyszczaniu sodem metalicznym.

Rodzaj terpentyny	Warstwa dolna kwasowa	Warstwa górna olejowa
d-pinen „Schimmel"	czarna	żółta
l-pinen „Kahlbaum"	brunatna	żółtawa
Pineny te oczyszczone sodem metalicznym	bezbarwna	bezbarwna
Terpentyna balsamiczna DAB. 6	brunatna	żółtawa
Terpentyna polska	czarna	żółta
Terpentyna polska raz destylowana nad sodem	żółtawa	bezbarwna
Terpentyna polska dwa razy destylowana nad sodem	bezbarwna	bezbarwna

Wyniki, otrzymane przy próbach z podfosforynem wapniowym, powinny być brane pod uwagę przy omawianiu w farmakopei takich artykułów, jak np. Ol. Terebinthinae bisrectificatum. Oczywiście chodziłoby tutaj nie tyle o powtórną destylację, tylko o to, żeby terpentyna była świeżo przedestylowana.

Dalsze próby rozróżniania terpentyn.

Chcąc bliżej scharakteryzować frakcje terpentynowe, zastosowałem szereg oznaczeń ilościowych, pomiędzy innemi określałem stopień polimeryzacji albo inaczej stopień rozkładu terpentyny oraz oznaczałem liczbę bromową. Co się tyczy pierwszego punktu, to nie znalazłem wybitnych różnic czy to w terpentynie balsamicznej, czy też drzewnej.

A. Określenie stopnia rozkładu terpentyny zapomocą dym. H_2SO_4 (sposób ameryk. Bureau of Standards) [27]).

Do kolby miarowej o szyjce z podziałkami dodaje się 20 cm³ H_2SO_4 (38-norm.=100,92% H_2SO_4), studzi się lodem i z pipety wkrapla się 5 cm³ badanej terpentyny. Miesza się ostrożnie, zważając, by temperatura nie przekroczyła 60°. Gdy temperatura przy mieszaniu nie podnosi się, stawia się kolbę na kąpieli wodnej i utrzymuje przez 5 minut w temperaturze 60—65°, przyczem sześciokrotnie skłóca się silnie, każdorazowo po ½ minuty. Po ostudzeniu kolbki do temperatury pokojowej, dodaje się tyle stęż. H_2SO_4, aż olej niespolimeryzowany znajdzie się na skali szyjki, wreszcie odstawia się kolbkę na 12 godzin. Można też odrazu odwirowywać w ciągu 5 minut przy 1200 obrotach na minutę lub w ciągu 15 minut przy 900 obrotach. Po odstaniu odczytuje się objętość wydzielonego oleju, bada jego lepkość, która powinna być znaczna, barwę, która powinna być jasno lub ciemno-żółta, wtedy dopiero określa się refrakcję, która dla terpentyn balsamicznych wynosi min. 1,50, dla terpentyn drzewnych zaś 1,48. Objętość wydzielonego oleju nierozłożonego dla terpentyn balsamicznych wynosi max. 2%, dla terpentyn drzewnych — 2,5%. Dodatek benzyny do terpentyn obniża znacznie podane wyżej współczynniki załamania olejku niespolimeryzowanego.

Pierwszym, który zwrócił uwagę na to, by pozostałość terpentyny po traktowaniu dym. H_2SO_4 badać refraktometrycznie, był Utz [28]).

	Polska	Niemiecka
Objętość wydzielonego po 12 godz. oleju	1%	2%
n_D^{20}	1,5092	1,5175

Zmierzenie podobnej małej ilości — 0,1 cm³ — jest nader trudne.

B. Liczba bromowa.

Składniki terpentyn mają pewną ilość wiązań podwójnych, wobec tego są zdolne do przyłączenia bromu lub jodu. Liczba bromowa — według Holdego [29]) — wskazuje, ile gramów bromu

---

27) l. c.

28) Chem. Rev. 73 (1905).

29) Holde — Kohlenwasserstofföle u. Fette — 458 (1924).

zostaje zaabsorbowane przez 1 cm^3 terpentyny w 20°. Gildemeister [30]) zwraca uwagę na to, by, określając liczbę jodową (metodą Hübla), miareczkować po 4 godzinach, później tworzą się produkty wtórne.

Określenie liczby bromowej (według przepisu Wolffa) [31]). Do flaszki z korkiem szlifowanym wlewa się 50 cm^3 alkoholu przynajmniej 95°, potem dodaje się 0.5 cm^3 terpentyny, wreszcie 5 cm^3 25% HCl i miareczkuje roztworem bromianu z bromkiem potasowym, aż wystąpi słabo żółte zabarwienie, utrzymujące się w ciągu minuty, lub zabarwiające po minucie na niebiesko papierki, nasycone skrobią i jodkiem cynku. Jeżeli terpentyna jest stara, zabarwiona, to należy ją przedestylować i wtedy dopiero określać liczbę bromową. Mnożąc liczbę zużytych cm^3 roztworu bromianu przez 8 otrzymujemy liczbę bromową cz. ilość gramów bromu, związanego przez 100 cm^3 terpentyny. Roztwór bromianu i bromku potasowego przygotowuje się, rozpuszczając w litrze wody 13,918 g suchego $KBrO_3$ oraz 50 g KBr (1 cm^3 tego roztworu=40 mg Br). Wolff radzi terpentynę odmierzać pipetą podzieloną na $^1/_{50}$ lub $^1/_{100}$ cm^3. Postępując w ten sposób, nie otrzymywałem nigdy dwóch zgodnych rezultatów, za wielkie były błędy odmierzania. Dopiero zastosowanie mikrobiurety z podziałką na $^1/_{50}$ cm^3 błędy te usunęło, a rezultaty zawsze były mniej więcej zgodne.

Przepisy niemieckie żądają, aby liczba bromowa terpentyn balsamicznych nie była niższa od 210, pozostałych zaś terpentyn nie niższa od 155.

Liczba bromowa:

Rodzaj terpentyny	L. bromowa
Polska	186 — 192
Polska destylowana	187 — 190
Polska destylowana nad sodem	187 — 188
Frakcja pinenowa polska (155—162°) . . .	191 — 196
Niemiecka	217 — 221
Niemiecka destylowana	216 — 220
Niemiecka destylowana nad sodem	218
Frakcja pinenowa niemiecka (156—162°) .	218 — 221

---

30) Gildemeister — Die ätherischen Oele — 2, 31.

31) Wolff, l. c. S. 78.

Widzimy, że ani destylacja zwykła terpentyny, ani destylacja nad sodem, ani badania frakcji pinenowej nie zmieniały wybitnie liczby bromowej, co ma wielkie znaczenie dla charakterystyki terpentyn, zwłaszcza dla oznaczenia zanieczyszczeń terpentyną rozkładową.

Wyniki otrzymane przy badaniu pinenów „Kahlbauma":

	t. wrzenia	n_D^{20}	α_D^{20}	l. bromowa
d-pinen K. . . .	154—170°	1,4668	+38°	226 — 234
d-pinen K. po dwukrotnej destylacji nad sodem	155—157°	1,4650	+40°	225
l-pinen K.	155—168°	1,4702	—48°	135 — 137
l-pinen K. po dwukrotnej destylacji nad sodem	155—160°	1,4684	—42°	148

Okazało się, że pineny czy to Kahlbauma, czy też Schimmla wrzały w dość szerokich granicach, które dopiero po destylacji nad sodem metalicznym, gdy strąciło się wiele związków w postaci czarnego osadu, zwęziły się.

Określanie liczby bromowej zapomocą mieszaniny bromianu i bromku ma szereg niedokładności: na początku miareczkowania ciecz się rozgrzewa, a uchwycenie końca reakcji nie jest łatwe.

W ostatnich czasach zaczęto się bliżej zajmować oznaczaniem liczby bromowej, używając gotowego roztworu bromu w rozpuszczalnikach organicznych. Zastosowano bromometrję przy badaniu związków, w których występuje desmotropja ketonowo-enolowa. Sprawą zastosowania bromometrji, trwałości bromu w rozmaitych rozpuszczalnikach zajęli się H. P. Kaufmann i jego uczniowie [32]). Przygotowano $\frac{N}{10}$ roztwór bromu w CCl_4, CH_3COOH, CS_2, $CHCl_3$, CH_3OH i C_2H_5OH. Najbardziej trwałym był roztwór bromu w czterochlorku węgla, najmniej trwałe były roztwory w alkoholu, szczególnie C_2H_5OH Okazało się, że miano bromu zmieniało się szybko we wszystkich wspomnianych rozpuszczalnikach, jeżeli roztwory te prze-

---

[32]) Arch. Pharm. 263, 32 (1925), Arch. Pharm. 267, 1 (1929).

chowywane były na świetle. Miano bromu określano, dodając KJ i miareczkując wydzielony jod przez $\frac{N}{10}$ $Na_2S_2O_3$. Można też miano $\frac{N}{10}$ bromu określić wprost, miareczkując kwasem arsenawym, przy metyloranżu jako wskaźniku (György) [33]), albo używając indygokarminu samego lub z trójnitrorezorcyną (Manchot) [34]). Specjalną uwagę badacze zwracali na roztwór bromu w alkoholu metylowym, spróbowano go stabilizować zapomocą bromków. Najlepszą była stabilizacja zapomocą NaBr, roztwór bromu był trwały, nie zmieniał miana w ciągu kilku tygodni. Stwierdzono, że wielki wpływ na szybkość bromowania ma światło dzienne. Dawno już zaobserwowano,, że bromu specjalnie nie powinno się oczyszczać, wystarcza w zupełności brom „Kahlbauma". $\frac{N}{10}$ roztwór bromu w CH_3OH przygotowuje się w sposób następujący: alkohol metylowy nasyca się suchym NaBr (zależnie od ilości wody 12—15 g na 100 cm^3 alkoholu), odważa się odpowiednią ilość bromu i roztwór przechowuje w naczyniach ze szkła ciemnego. Roztwory stare szybciej reagują, aniżeli roztwory świeże.

Ponieważ bromowanie metodą pierwszą ($KBrO_3+KBr$) nie zadawalniało mnie, spróbowałem zastosować metodę H. P. Kaufmanna do terpentyny. Stwierdziłem przedewszystkiem nadzwyczajną trwałość miana $\frac{N}{10}$ bromu w alkoholu metylowym, nasyconym bromkiem sodowym. Najodpowiedniejszy sposób wykonania oznaczenia jest następujący:

Odważałem 0,1 — 0,2 g terpentyny, rozpuszczałem ją w 10 cm^3 $CHCl_3$, dodawałem $\frac{N}{10}$ bromu, aż do wystąpienia żółtego zabarwienia, a potem jeszcze raz taką samą ilość. Po 10 minutowem bromowaniu w cieniu, dodawałem 15 cm^3 KJ 10%, 100 cm^3 wody i odmiareczkowywałem wydzielony jod zapomocą $\frac{N}{10}$ $Na_2S_2O_3$. Równocześnie wykonywałem ślepą próbę. Wynik ostateczny przeliczałem na jod, podając go jako liczbę jodową,

---

[33]) Z. anal. Chem. 32, 415 (1893).
[34]) Ber. 57, 29 (1924).

t. zn. ilość gramów jodu związanego przez 100 g olejku. Liczba jodowa — według Holdego [35]) — dla terpentyn balsamicznych wynosi 350—400, dla terpentyn drzewnych 300—362.

Rezultaty, otrzymane przy zastosowaniu metody H. P. Kaufmanna, są następujące:

Rodzaj terpentyny	Czas bromowania	L. jodowa
I. Niemiecka	10 min.	349
„	2 godz.	383
„	6 godz.	394
„	24 godz.	404
II. a) d-pinen „Schimmel" nieoczyszczony	10 min.	357
b) frakcja 156 — 157° oczyszczona sodem n_D^{20} = 1,4652	10 min.	393
c) frakcja 157 — 160° oczyszczona sodem n_D^{20} — 1,4658	10 min.	377
III. 1-pinen „Schimmel" nieoczyszczony	10 min.	361
IV. a) Polska oczyszczona sodem 158 — 168°	10 min.	315
b) frakcja do 161°, 2-krotnie oczyszczana sodem	10 min.	355
c) frakcja 161 — 163°, dwukrotnie oczyszczana sodem	10 min.	334
V. l-pinen „Kahlbauma" oczyszczony sodem	10 min.	232

Liczba jodowa (232) i bromowa (148) l-pinenu „Kahlbauma" są nader trudne do wytłumaczenia; nadmieniam tylko, że w literaturze [36]) spotykamy notatki, wskazujące na niejednorodność lewoskrętnego pinenu „Kahlbauma".

Podkreślić znowu należy, że liczba jodowa terpentyny polskiej jest niższa, niż terpentyny balsamicznej. O ile dla produktu

---

[35]) l. c.

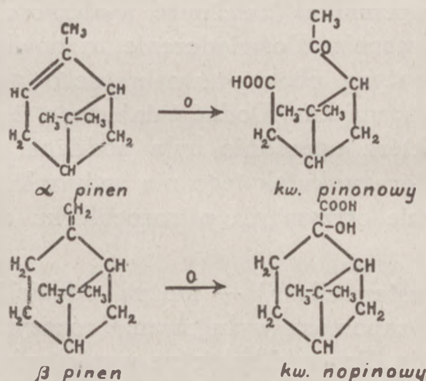
[36]) Richter i Wolff, Ber. 59, 1733 (1926).

balsamicznego przyjmuje się l. jodową (Hübl) ok. 380, to produkt polski tak wysokich norm nie wytrzymuje, należałoby je obniżyć średnio do 340.

Charakterystyka pinenów.

Składnikiem najbardziej wartościowym terpentyny są pineny: α pinen, występujący w postaci prawo i lewoskrętnej o p. wrzenia 154—156°, d_{15}=0,863; n_D^{20}=1,463—1,465; α_D^{20} = + 39,5°, choć w terpentynie greckiej i algierskiej spotyka się pineny o większej skręcalności; β-pinen albo nopinen, o p. wrzenia 161—164°, d_{15}=0,873; n_D^{20} =1,472—1,475; α_D^{20} średnio o połowę mniejsza, niż u α pinenu. Powszechnem jest mniemanie [37]), że β pinen występuje tylko w postaci lewoskrętnej, jednakże Rutowski i Winogradowa [38]) ogłosili, że β pinen prawoskrętny znaleźli w olejku, otrzymanym z dojrzałych owoców rośliny Ferula galbaniflua — Umbelliferae.

Po utlenieniu $KMnO_4$ w alkalicznym środowisku α pinen daje kwas pinonowy, β pinen — kwas nopinowy.



α pinen charakteryzuje się zdolnością tworzenia nitrozochlorku. Według Wallacha [39]) — do równych ilości terpentyny, bezwodnego kwasu octowego i azotynu amylu po silnem oziębie-

---

[37]) Austerweil—Chem. Ztg. 249 (1927).

[38]) J. prakt. Chem. (1 i 2), 120, 41 (1928).

[39]) Wallach, Ann. 245, 251 (1888); 253, 251 (1889); Gildmeister, Die ätherischen Oele, I, 350 (1928).

niu dodaje się stopniowo 33% HCl. Przy częstem mieszaniu wydzielają się kryształy białe nitrozochlorku, które po rozpuszczeniu w chloroformie można powtórnie wytrącić alkoholem metylowym. Przekrystalizowany produkt ma p. t. 103°, chociaż otrzymano również nitrozochlorki pinenu o p. t. 115°. W literaturze spotyka się notatki, że wydajność nitrozochlorku jest odwrotnie proporcjonalna do skręcalności produktu badanego, to znaczy, że jest zależna od obecności pinenu racemicznego. Badałem produkt polski: p. wrzenia 155—157° (p=758 mm); $d\frac{20}{20}=0,8582$; $n_D^{20}=1,4661$; $\alpha_D^{20}=+28,4°$. MR — refrakcja cząsteczkowa — znaleziono 43,91; MR. obliczono dla $C_{10}H_{16}$ z wiązaniem podwójnem i pierścieniem 4-członowym 43,91.

Otrzymałem 12%, w stosunku do wziętej terpentyny nitrozochlorku pinenu o p. t. 103 — 104°. Podczas sączenia przez lejek Büchnera, kryształy nitrozochlorku łatwo ulegają rozkładowi, należy więc przy sączeniu kolbę ssawkową dobrze ostudzić, a kryształy szybko przemywać zimnym alkoholem. Pinen „Kahlbauma" $\alpha_D^{20}=+40°$ nie dał mi nitrozochlorku, co potwierdzało wspomnianą zależność wydajności nitrozochlorku od wielkości skręcenia. Doświadczenie to powinno wskazywać, że polska terpentyna obok prawoskrętnego α-pinenu zawiera także odmianę racemiczną. Dodać tutaj mogę, że próbka terpentyny polskiej, która uprzednio była poddana działaniu kwasu fosforowego i która wskutek tego nie wykazała żadnej skręcalności, przy próbie otrzymania nitrozochlorku dała mi rezultat ujemny.

Według Austerweila [40]) — można oddzielić α i β pinen w mieszaninach zapomocą wyługowania rozczynnikami, mieszającemi się z wodą. Przez kilkakrotne wyciąganie 65—72% alkoholem w temp. 15° można otrzymać z terpentyny francuskiej 80—82% całej ilości β pinenu. Rozpuszczalność α pinenu w 72% alkoholu wynosi 2%, β pinenu zaś — 9%; w 65% alkoholu: α pinenu — 0,6%, β pinenu — 3,3% w temp. 15°. Rozpuszczalności te zwiększają się o 30% przy użyciu alkoholu izopropylowego, a o 20% zmniejszają się przy użyciu alkoholu metylowego. Wyciągnięty β pinen można potem wyodrębnić

[40]) DRP 427418; Chem. Zentr. 2, 1110 (1926).

przez strącenie lub destylację frakcjonowaną. Szczególnie bogatą w β pinen jest terpentyna francuska, zawiera go bowiem ok 28%.

Gasopoulos [41]) uważa, że można α pinen odróżnić od β pinenu zapomocą reakcji z octanem rtęciowym. Po dodaniu do zimnego alkoholowego roztworu octanu rtęciowego β lub α pinenu, strąca się natychmaist w razie obecności α pinenu octan rtęciawy, przy β pinenie nawet po 2--3 dniach roztwór pozostaje klarowny, tworzy się wtedy połączenie addycyjne β pinenu z 2 cząsteczkami octanu rtęciowego, z którego Gasopoulos, po dodaniu roztworu chlorków sodu lub potasu, otrzymał chlorki rtęciowo β pinenowe, o wzorze $C_{10}H_{16}O(HgCl)_2$.

Szybkim środkiem analitycznym frakcji pinenowej jest określenie dyspersji rotacyjnej j. t. różnica w skręcalności promienia świetlnego o różnej długości fali. Stosunek skręcalności promienia zielonego do promienia żółtego wynosi 1,29 dla α pinenu i 1,09 dla β pinenu. Do badania użyłem terpentyny, 3-krotnie destylowanej nad sodem, o temp. wrzenia 153—165⁰. Przy próbach w świetle zielonem zastosowałem, jako pochłaniaczy promieni [42]) warstwę grubości 20 mm roztworu chlorku miedziowego (60 g $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ w litrze wody), który przepuszczał tylko promienie zielone i niebieskie, te ostatnie zostały usunięte przez warstwę grubości 20 mm roztworu chromianu potasowego (10 g K_2CrO_4 w 100 cm^3 wody). Stosunek kąta skręcenia wynosił:

$$\frac{+36^0 \text{ (w świetle zielonem)}}{+28{,}9^0 \text{ (w świetle żółtem--sodowem)}} = 1{,}245,$$

co dowodzi, że w skład tej frakcji terpentyny polskiej wchodzi głównie α pinen.

Wyodrębnianie frakcyj pinenowych.

Frakcje terpentyn, wrzące poniżej 164⁰, zawierają największe ilości pinenów. Ażeby te frakcje oddzielić, potrzeba zastosować bardzo dokładną destylację frakcjonowaną. Przepis na

---

[41]) Ber. 59, 2184 (1926).
[42]) Houben-Weyl, Die Methoden org. Chem. 1, 872 (1921).

taką destylację podał Austerveil [43]), polega ona na zachowaniu następujących warunków. Terpentynę uwalnia się od śladów wilgoci, pozostawiając ją w ciągu 24 godzin z bezwodnym siarczanem sodowym. Następnie 500 g terpentyny umieszcza się w kolbie litrowej i poddaje destylacji pod ciśnieniem zwykłem, z ponad kawałków porcelany, przy użyciu deflegmatora wysokości 35 cm, wypełnionego opiłkami glinowemi. Zbiera się destylaty po 100 cm^3, począwszy od temperatury 153^0, a skończywszy na temperaturze 165^0. W tych frakcjach zawierać się powinny przeważnie pineny. Ciężar właściwy poszczególnych frakcyj powinien wynosić 0,860—0,870 (15^0), zaś współczynnik załamania — 1,4625—1,4755. Jeżeli te liczby się nie zgadzają, to nie mamy czystej terpentyny, ale zanieczyszczoną obcemi terpenami, które usunąć zapomocą destylacji frakcjonowanej jest bardzo trudno. Dobra terpentyna powinna dawać tych frakcyj pinenowych 90%. Oprócz tego ważną rzeczą jest zbadanie pozostałości po destylacji. Przedestylowuje się ją z parą wodną, a potem określa skręcalność, która nie powinna więcej jak o 10% odbiegać od skręcalności terpentyny pierwotnej. Zaznaczyć należy, że takie zjawisko obserwuje się jedynie w bardzo starannie oczyszczonych terpentynach, rzadko można spotkać podobne produkty. Jeżeli pozostałość po destylacji terpentyny nie odpowiada wspomnianemu wyżej warunkowi, to terpentyna przed poddaniem przeróbce na wodan terpinu lub kamforę powinna być starannie rozfrakcjonowana. Niższy ciężar właściwy terpentyny od 0,860 przy wyższych punktach wrzenia wskazuje na obecność terpenów jednopierścieniowych.

Terpentynę polską, uprzednio nieoczyszczaną, o stałych

$$d_{15} = 0{,}862;\quad n_D^{20} = 1{,}4669;\quad \alpha_D^{20} = +29^0$$

poddawałem w sposób opisany wyżej destylacji. Własnosci poszczególnych frakcyj są następujące:

Frakcje terp. polskiej po 100 cm^3	d_{15}	n_D^{20}	α_D^{20}	Temperatura wrzenia
1 . . .	0,861	1,4670	+29,6^0	153 — 156^0
2 . .	0,860	1,4665	+28,7^0	156^0
3 . . .	0,860	1,4665	+30,3^0	156 — 157^0
4 . . .	0,860	1,4668	+28,4^0	157 — 158^0
5 . . .	0,861	1,4673	+28^0	158 — 165^0

[43]) Chem. Ztg. 51, 249 (1927).

W kolbie pozostało ok. 50 g terpentyny, którą poddałem destylacji z parą wodną. Olejek przedestylowany miał n_D^{20} = 1,4763, a $\alpha_D^{20} = +20,4^0$, z czego wynika, że taka terpentyna surowa, wrząca w przepisanych granicach, wymaga jeszcze powtórnego frakcjonowania, zanim zostanie użyta do przeróbki chemicznej.

Przeprowadzałem również destylację frakcjonowaną terpentyny przy użyciu deflegmatora kulkowego jeszcze wyższego (40 cm), otaczałem go, celem równomiernego ogrzewania, tekturą azbestową. Wyniki otrzymane są następujące:

	Polska	Balsamiczne „Kahlbauma" I DAB. 6;	II-oznaczona jako „Rektifiziertes Terpentinöl"
$d\frac{15}{15}$ . . .	0,8647	0,8690	0,8658
n_D^{20} . . .	1,4668	1,4710	1,4788
α_D^{20} . . .	$+27,1^0$	$-8,2^0$	-12^0

Temperatura wrzenia (p=736 mm) i % frakcyj.

P.	I. K.	II. K.
152 — 155° — 1,5%	154 — 156° — 1,5%	160 — 165° — 11,5%
155 — 162° — 73,5%	156 — 162° — 82,5%	165 — 166° — 41%
162 — 165° — 9,5%	162 — 165° — 7%	166 — 171° — 44,5%
165 — 174° — 11,5%	Powyżej 165° — 3%	
Pozostałość — 4%	Pozostałość —	Pozostałość w kolbie zgęstniała, zżywicowaciała.

Z terpentyny polskiej surowej destylowało w granicach do 162° ok. 75%, a do 165° — ok. 85%, z terpentyny balsamicznej I (DAB 6 — Kahlbaum) w tych samych warunkach 84 i 91%. Widzimy więc, że frakcje pinenowe terpentyny polskiej ilościowo nieznacznie różnią się od terpentyny balsamicznej, niemieckiej. Terpentyna balsamiczna II—„Kahlbaum", oznaczona jako „Rektifiziertes Terpentinöl", wrzała odrazu wysoko, co wskazuje na to, że nie zawierała α pinenu.

Przeróbka frakcyj terpentynowych na wodan terpinu.

Jak wiadomo, tworzenie się wodanu terpinu polega na przekształceniu głównie α i β — pinenu. Już Dupont [44]) podkreślił

[44]) Ber. Schimmel 174 (1923).

że β pinen szybciej i z lepszą wydajnością reaguje, aniżeli α pinen. Austerweil [45]) również doszedł do podobnych wniosków, zwracając uwagę na β pinen, jako pierwszorzędny surowiec do wytwarzania nietylko wodanu terpinu, ale i kamfory. Wytrząsał on przez dłuższy czas w temp. pokojowej 1 cz. pinenu z 2 cz. 33% H_2SO_4, zawierającego 2% K_2SO_4. Okazało się, że reakcja po 65 godzinach została ukończona: z β pinenu powstało, w stosunku do produktu użytego, 109% wodanu terpinu, z α pinenu w tych samych warunkach—tylko 32%. Dopiero po 185 godzinach wytrząsania reakcja z α pinenem była ukończona z wydajnością 92% wodanu terpinu. Jako produkt uboczny, przy przeróbce terpentyny na wodan terpinu, powstaje surowy terpinolen, zawierający terpinen, dwupenten, cineol, terpineol, terpinenol z zawartością alkoholi terpenowych do 20%. Przy przeróbce β pinenu powstaje o połowę mniej surowego terpinolenu z zawartością 40% alkoholi terpenowych, wśród nich przeważa terpineol, który może iść do dalszej przeróbki.

Przy otrzymaniu wodanu terpinu zaznaczyć należy, że do przeróbki można też brać frakcje, oczyszczone sodem metalicznym, wrzące do temperatur wyższych nawet do 180°, bo i terpeny jednopierścieniowe, jak limonen lub dwupenten, również dają wodan terpinu [46]). Najczęściej spotykanym przepisem [47]) na otrzymanie wodanu terpinu jest wylewanie mieszaniny terpentyny, alkoholu i kwasu azotowego na wielkie parownice, przyczem po kilku dniach mają się wydzielać kryształy wodanu terpinu. Przy otrzymywaniu wodanu terpinu z polskiej terpentyny stosowałem sposób następujący.

Mieszaninę, składającą się ze 100 g terpentyny (t. wrzenia 152 -- 170°), 90 cm^3 alkoholu 80° i 20 cm^3 kwasu azotowego (c. wł. 1,3) wykłócałem na maszynie trzęsącej w ciągu kilkunastu godzin, powietrze z naczyń wypędzałem zapomocą CO_2 [47a]), nie wylewałem produktu odrazu na parownice, gdyż w ten sposób

---

[45]) Chem. Ztg. 50,5 (1926).

[46]) Semmler — 2, 392.

[47]) Kacnelson — Prigotowlenje sinteticzeskich chimiko farmacewticzeskich preparatow, Moskwa, 234—244 (1923); E. Schmidt — Pharm. Chemie 2, 1396 (1923).

[47a]) J. Soc. Chem. Ind. 40, 716 (1921).

wydzielają się smoły, ale przechowywałem zamknięty w ciągu tygodnia, poczem, po wylaniu na parownicę, już po godzinie nieraz rozpoczynała się krystalizacja wodanu terpinu. Surowy wodan terpinu poddaje się sublimacji lub krystalizuje z 96° alkoholu z dodatkiem niewielkim ługu, w celu związania śladów kwasu azotowego. W tych warunkach otrzymałem w stosunku do wziętej terpentyny ok. 13% wodanu terpinu, odpowiadał on wszelkim wymaganiom, stawianym temu preparatowi (p. t. 116 — 117° w kapilarze zatopionej).

Kamfora syntetyczna[48]).

Kamfora jest jednem z ciał spotykanych w przyrodzie, którem szczególnie zainteresowano się, z powodu własności leczniczych, zdolności tworzenia z nitrocelulozą celuloidu — roztworu stałego, o specjalnych własnościach mechanicznych i plastycznych oraz stabilizacji materjałów wybuchowych.

Wzór kamfory podał i udowodnił Bredt [49]), a całkowitej syntezy kamfory z prostszych związków chemicznych dokonał Komppa [50]). Syntezą albo raczej otrzymywaniem kamfory z terpentyny, względnie z innych terpenów w rodzaju α pinenu, kamfenu, zajmowali się Berthelot [51]), Riban [52]), Bouchardat i Lafont [53]). Już od roku 1895 zaczęto przemyśliwać o fabrycznych sposobach otrzymywania kamfory syntetycznej. Od tego czasu zaczynają się pojawiać coraz liczniejsze patenty, liczba których obecnie przekracza kilka setek. Wzrastające stale zapotrzebowanie i nadmierne niszczenie drzewa kamforowego były przyczyną znacznego podrożenia kamfory naturalnej. Otrzymywanie kamfory syntetycznej na skalę fabryczną, przy użyciu terpentyny, jako surowca wyjściowego, datuje się z okresu lat 1903—1907. W tym czasie powstają fabryki kamfory syntetycznej w Ameryce, Francji, Niemczech (Schering, Boehringer) i Anglji. Proces

---

48) Podług A. Meyer — Bull. Soc. Chim. (4) 35, 1 (1924).

49) Ber. 26, 3047 (1893).

50) Ber. 36, 4332 (1903); 41, 4470 (1908); Ann. 368, 110 (1909); 370, 209 (1909).

51) Compt. rend. 47, 266; 55, 496.

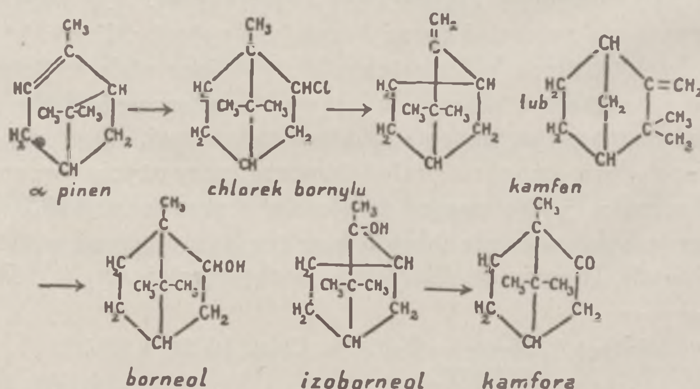
52) Ann. Chim. Phys. (5), 6, 353.

53) Ann. Chim. Phys. (6), 9, 507; 15, 142.

fabrykacji w początku swego rozwoju mógł dawać wydajności nieznaczne, wskutek tego fabryki nie mogły wytrzymać konkurencji z kamforą naturalną. Tembardziej, że Japonja, która już od r. 1910 stała się jedynym wytwórcą kamfory naturalnej, posiadała bowiem wielkie plantacje drzewa kamforowego na Formozie, sztucznie obniżała ceny kamfory naturalnej, ażeby zabić powstający przemysł chemiczny. Dopiero podczas wojny wszechświatowej, pomimo wysokich cen terpentyny, zaczęła się na wielką skalę rozwijać fabrykacja syntetycznej kamfory we wszystkich krajach, nie wyłączając nawet samej Japonji. Obecnie większe fabryki syntetycznej kamfory znajdują się w Stanach Zjednoczonych, Francji, Niemczech, Szwajcarji, Anglji, a również we Włoszech i Hiszpanji. Literatura, dotycząca otrzymania syntetycznej kamfory z terpentyny nie jest zbyt obszerna, ponieważ rzeczy najciekawsze są ukryte w patentach. Na uwagę zasługują dwie specjalne prace, które ogłosili Klimont [54]) i Witte [55]).

Zasadniczy schemat stopniowych przemian α pinenu, aż do kamfory przedstawia się, jak następuje:

α pinen pod wpływem suchego chlorowodoru tworzy chlorowodorek pinenu, zwany inaczej chlorkiem bornylu; z tego produktu przez odciągnięcie chlorowodoru otrzymuje się izomeryczny z pinenem terpen — kamfen. Kamfen, ogrzewany z kwasami organicznemi daje estry bornylu, wzgl. izobornylu. Estry te przez



---

[54]) Klimont — Der technisch-synthetische Campher, Leipzig (1921).

[55]) Witte — Die Camphersynthese nach der Patentliteratur, Chem. Ztg. 45, 118 (1921).

zmydlenie tworzą mieszaninę alkoholów izomerycznych borneolu i izoborneolu; utlenienie tych ostatnich prowadzi dc kamfory [56]).

Proces fabrykacji nie dostosował się ściśle do tego schematu, lecz w wielu punktach go skracał. Znaleziono mianowicie, że estry bornylowe można otrzymywać bezpośrednio z chlorku bornylu bądź to działaniem octanu ołowiu (metoda Behala), bądź mrówczanu sodu (Dubosc), bądź też cynku (Hayden). W tych reakcjach obok estrów wytwarzają się pewne ilości kamfenu, stosunkowo najmniej wytwarza się go przy solach cynku, gdyż powstający w reakcji chlorek cynku, odbierając wodę, działa estryfikująco [57]). Również znaleziono, że z kamfenu można wprost przejść do kamfory, pomijając estryfikację i borneol. Dążeniem syntezy chemicznej jest oczywiście, żeby z pinenów, t. j. z terpentyny otrzymać w jednej reakcji chemicznej kamforę syntetyczną, a przynajmniej, żeby nie wyodrębniać żadnych produktów przejściowych.

Obecnie przechodzę do omówienia poszczególnych reakcyj, wymienionych w przytoczonym wyżej schemacie.

Przy otrzymywaniu chlorku bornylu, nieodzownym warunkiem jest użycie suchego chlorowodoru i suchej terpentyny. W obecności wilgoci tworzą się płynne produkty, pomiędzy innemi chloro- i dwuchlorowodorek dwupentenu. Po oddzieleniu stałego produktu ciecz trzeba jeszcze silnie oziębić, żeby wykrystalizował się rozpuszczony w cieczy chlorek bornylu. Wydajność ok. 60%. Ponieważ reakcja jest egzotermiczna, należy temperaturę utrzymywać przy ok. 15°. Według Berthelot—temperatura najodpowiedniejsza dla wysycania jest ok. 35°. Chlorek bornylu, z powodu swego zapachu nazwany sztuczną kamforą, otrzymany został poraz pierwszy przez aptekarza Kindta [58]) w r. 1803.

W ostatnich czasach L. Schmidt [59]) opracował metodę otrzymywania chlorku bornylu przez ogrzewanie terpentyny z chlorsulfurylu i kwasem organicznym, np. mrówkowym, szczawiowym lub octowym, przyczem otrzymuje się wydajność ok. 80%.

Należy wspomnieć o ciekawej obserwacji Délépine i Cachat [60]). Autorzy działali chlorowodorem na terpentynę, otrzyma-

---

56) F. Ullmann — Enzyklopädie techn. Chem. 3, 68 (1929).
57) B. F. 365814.
58) Trommsdorffs Journ. Pharm. 11, 2, 132 (1803).
59) DRP 397314 z r. 1921.
60) Bull. Soc. Chim. 4, 39, 690 (1926).

ną z Pinus Aleppo, która zawiera ok. 95% prawego α pinenu. W produktach reakcji stwierdzali obecność limonenu i jego chlorowodorku. Taka izomeryzacja α pinenu na limonen, pod wpływem chlorowodoru, dotychczas nie była przez nikogo obserwowana.

Chlorek bornylu jest produktem wyjściowym dla otrzymania kamfenu. Kamfen jest jedynym terpenem węglowodorowym o stałej konsystencji, występującym w naturze. Już Berthelot w r. 1858 otrzymał kamfen, ogrzewając w rurach zatopionych chlorek bornylu z benzoesanem sodu. Wagner i Brickner dla otrzymania kamfenu użyli octanu srebra, Lauth i Oppenheimer (1867) użyli aniliny. Ostatnią reakcję studjowali Ullmann i Schmid (1908) [61]). Ogrzewa się cząsteczkę chlorku bornylu przynajmniej z 2 cząsteczkami aniliny. W pierwszej fazie reakcji powstaje bornyloanilina, która przez destylację rozkłada się i daje bardzo czysty kamfen z wydajnością 96% teorji. Reychler [62]) poraz pierwszy użył suchego fenolanu potasu, kamfenu otrzymał 75%. Schering [63]) używa amonjaku gazowego pod ciśnieniem w temp. ok. 210°, wydajność kamfenu 90%, lecz czas ogrzewania 20 godzin. Udało się obniżyć temperaturę do 180°, a czas reakcji do 5 godzin, używając fenolu, jako rozpuszczalnika [64]). A Meyer [65]) zmodyfikował sposób otrzymywania kamfenu zapomocą olejanu ołowiu [66]), wprowadzając zamiast kwasu olejowego tańszy fenol lub jego homologi; glejtę rozpuszcza się na gorąco w fenolu, po odpędzeniu wody fenolan ołowiu, rozpuszczając się w nadmiarze fenolu, reaguje z chlorkiem bornylu bez autoklawu, przy użyciu chłodnicy zwrotnej w temp. 140 — 150°. Wydajność kamfenu 90%.

Do estryfikacji kamfenu używa się przeważnie kwasu octowego albo mrówkowego. Bertram i Walbaum [67]) zastosowali dodatek 50% kwasu siarkowego, jako katalizatora, Barbier i Grignard [68]) użyli kwasu benzeno-sulfonowego.

---

[61]) Ber. 43, 3206 (1910); B. F. 396244.

[62]) Bull. Soc. Chim. 3, 15, 371.

[63]) B. F. 321857.

[64]) DRP. 264246.

[65]) l. c.

[66]) B. F. 369257.

[67]) J. prakt. Chem. 2, 49, 1 (1894).

[68]) Bull. Soc. Chim. 4, 4, 139.

Reakcja zmydlenia estrów bornylu lub izobornylu polega na ogrzewaniu z ługami alkoholowemi. W razie obecności estrów kwasu mrówkowego zmydla się ługiem wodnym, który w temperaturze wrzenia, przy użyciu chłodnicy zwrotnej dostarcza borneolu i izoborneolu z wynikiem ilościowym.

Utlenianie borneolu jest jedną z operacyj wielokrotnie opatentowanych; liczba patentów sięga stu. Używa się nadmiaru środka utleniającego, ze względu na dostateczną stałość cząsteczki ketonowej. Najczęściej używanym jest dwuchromian sodu lub potasu w roztworze kwasu siarkowego. Kwas stosowany oddzielnie— według starej metody Pelouze'a, lub też użyty razem z katalizatorami jak kwas wanadynowy [69]), $FeCl_3$, Br, $KClO_3$ [70]) jest niedogodny, bo daje produkt zanieczyszczony związkami nitrowemi lub kwasem kamforowym, który czyni kamforę oleistą. Również chlor, działając na borneol w roztworze benzenu lub eteru naftowego [71]), także podchloryny [72]) dają kamforę zanieczyszczoną. Procesy katalityczne utlenienia zapomocą powietrza lub tlenu są najtańsze i zdaje się, że wyrugują wszystkie inne. Jednak zaznaczyć należy, że w tych reakcjach borneol czasami redukuje się z powrotem do kamfenu. Zwykle przez dodatek zasad przeszkadza się tej dehydratacji. Kamfora otrzymywana temi sposobami jest zanieczyszczona, oczyszcza się ją przegrzaną parą wodną, sublimacją lub krystalizacją.

W ostatnich czasach znowu zwrócono główną uwagę na bezpośrednie otrzymanie estrów bornylowych z pinenów. Prace nad tą kwestją były dawno zapoczątkowane przez Bouchardat i Lafont [73]) (1886), autorzy otrzymywali jednak produkty zanieczyszczone. Zasługują na uwagę ostatnie prace Austerweila [74]), który wykazał, że α pinen ogrzewany z kwasami organicznemi daje wprawdzie estry bornylu, lecz w przeważającej ilości tworzą się małowartościowe terpeny jednopierścieniowe; natomiast β pinen w odpowiedniej temperaturze i przy odpowiedniej koncentracji kwasu tworzy estry bornylowe w dużej ilości, następnie

---

[69]) B. F. 392011.
[70]) U. S. P. 1313661.
[71]) B. F. 352888.
[72]) B. F. 362956 i 387539.
[73]) l. c.
[74]) Austerweil-Bull. Soc. Chim. 4, 39, 690 (1926).

w produktach reakcji znajduje się α pinen wraz z niewielką ilością terpenów jednopierścieniowych. Podczas ogrzewania 1 cząsteczki β pinenu z 2 cząst. kwasu salicylowego do temperatury 160° Austerweil otrzymał z β pinenu 35% estrów bornylu i ok. 50% mieszaniny, składającej się z α pinenu, limonenu i terpinenu. Przy 20-godzinnem ogrzewaniu β pinenu z kwasem abietynowym w temperaturze 175° utworzył się prawie wyłącznie α pinen, obok zaledwie śladów estrów bornylu i fenchylu. Nie ulega wątpliwości, że rezultaty przytaczane przez Austerweila, są nadzwyczaj doniosłe, gdyż wnoszą nowe fakty w dziedzinie izomeryzacji terpenów. Można się spodziewać, że dalsze prace w tym samym kierunku dadzą ciekawe wyniki.

W r. 1919 Societé de Thann et Mulhouse [75]) opatentowało estryfikację terpentyny zapomocą kwasu czterochloroftalowego. Kwas ftalowy lub jego pochodne nitrowe, kondensowane z pinenami, dawały niezadawalniające wydajności, pochodna zaś czterochlorowa ogrzana z pinenem do 110 — 140° w obecności rozpuszczalnika dała 97% estru obojętnego dwubornylowego — $C_6Cl_4(COO\,C_{10}H_{17})_2$. Nadmiar pinenu i utworzonego dwupentenu oddziela się przez destylację z parą wodną, ester zaś po zmydleniu alkoholowym ługiem daje 72% czystego borneolu lewoskrętnego, jeżeli produktem wyjściowym była terpentyna francuska. Kwas czterochloroftalowy daje się stosunko łatwo regenerować.

Darasse i Dupont [76]) kondensowali pineny z kwasem szczawiowym w obecności t. zw. katalizatorów płynnych. Ogrzewając przez pół godziny pinen z kwasem szczawiowym w obecności czterochloretanu w temperaturze 140°, otrzymali obojętny ester bornylu z dobrą wydajnością. Schering [77]) zastosował również tę metodę, estryfikując w roztworze czterochlorku węgla, w obecności $AlCl_3$.

Borneol i izoborneol, otrzymane w sposób omówiony wyżej, dają przez utlenienie syntetyczną kamforę, która, zależnie od metody i produktu wyjściowego, może być optycznie czynna lub obojętna. Kamfora otrzymana pośrednio drogą przez chlorek bornylu, kamfen i estry bornylowe jest przeważnie obojętna,

---

[75]) B. F. 510002.
[76]) B. F. 528445.
[77]) B. F. 393478; DRP. 208487.

otrzymywana zaś zapomocą kondensacji bezpośredniej pinenów — optycznie czynna. Skręcalność kamfory syntetycznej jest znacznie mniejsza, niż naturalnej.

Przeróbka polskiej terpentyny na kamforę.

Ponieważ terpentyna białowieska jest materjałem nowym mało zbadanym, było rzeczą niezmiernie ciekawą stwierdzenie, z jaką wydajnością przebiegną reakcje przedewszystkiem według tego drobiazgowego schematu, podanego wyżej; pinen — kamfen — estry — izoborneol i borneol — kamfora [78]).

Surową terpentynę polską (300 g) oczyszczałem w kolbie destylacyjnej jednorazowo sodem metalicznym (15 g); zbierałem frakcję, wrzącą w granicach od 156^0 do 161^0.

200 g takiego destylatu wysycałem suchym chlorowodorem w temp. 15^0 w ciągu 3 — 4 godzin. Chlorowodór wywiązywał się z kolby litrowej, zawierającej 200 g soli kuchennej i mieszaninę 174 cm^3 stęż. kwasu siarkowego z 80 cm^3 wody. W ten sposób naładowana kolba, podgrzewana na małym palniczku, wystarcza na 8 — 10 godzinne wysycanie. Płóczki ze stęż. kwasem siarkowym muszą być tak zabezpieczone, żeby ciecz nie mogła się cofnąć w odwrotnym kierunku. Kolbę z wytworzonym chlorkiem bornylu, pozostawia się na 2 godziny w mieszaninie oziębiającej, poczem odsącza się chlorek bornylu na pompie przez płótno i dobrze wyciska; z produktu ciekłego po oziębieniu jeszcze wydziela się masa krystaliczna chlorku bornylu o zapachu kamfory. Taki surowy produkt rozpuszcza się w 40—50 cm^3 ciepłego alkoholu, studzi do — 5^0. wydzielony chlorek bornylu odsącza, wyciska i suszy w pokojowej temperaturze; produkt ten może już być użyty do dalszej przeróbki. W tych warunkach otrzymywałem 80 g chlorku bornylu (p. t. 116 — 117^0) cz. 40% w stosunku do wziętej terpentyny. Dalsze oczyszczanie chlorku bornylu związane jest ze znacznemi stratami; już po następnej krystalizacji z alkoholu wydajność obniża się do 34%. P. topnienia preparatu, po krystalizacji z eteru naftowego, wynosi 125 — 126^0; 2,5 g chlorku bornylu rozpuszczonego w 20 cm^3 96^0 alkoholu skręca + 2,9^0 (rurka 100 mm). Mogę dodać, że, robiąc równoległe do-

[78]) Kacnelson, l. c.

świadczenia z terpentyną balsamiczną „Kahlbauma", otrzymywałem ok. 50% chlorku bornylu.

Dla otrzymywania kamfenu na 80 g chlorku bornylu brałem 150 g fenolu i 60 g wodorotlenku potasowego. W kolbie z okrągłym dnem, objętości 400 cm^3 stapia się fenol, potem dodaje porcjami wodorotlenku potasowego i ogrzewa, aż do całkowitego rozpuszczenia się mieszaniny. Wtedy umieszcza się w kolbie korek z termometrem i prostopadłą rurką szklaną, ogrzewa powoli do 180^0, poczem do nieco ostudzonej cieczy dodaje się chlorku bornylu, kolbę łączy z chłodnicą zwrotną i ciecz gotuje w ciągu 2 — 3 godzin. Przy destylacji , we frakcji wrzącej od 150 do 160^0, przechodzi prawie czysty kamfen, w miarę wzrostu temperatury zanieczyszczony fenolem. Destylację przerywa się skoro próbka destylatu rozpuści się w roztworze ługu sodowego. Z destylatu, po przemyciu wodą i ługiem, w miarę oziębiania lodem wydzielają się duże skupienia kamfenu, który odsącza się przez płótno, przemywa zimną wodą, następnie topi w małej kolbce na łaźni wodnej, uwalnia, zlewając, od wydzielonej wody i suszy przez ogrzewanie na kąpieli z chlorkiem wapniowym. Wysuszony kamfen zlewa się z ponad chlorku wapniowego do czystej kolbki i destyluje z deflegmatorem, zbierając frakcję, wrzącą w granicach 155 — 160^0; frakcja ta zastyga w postaci masy krystalicznej (p. t. 42^0). Wydajność ok. 47 g. t. j ok. 60% w stosunku do użytego chlorku bornylu.

Z kamfenu otrzymywałem ester octowy izoborneolu w sposób następujący.

40 g kamfenu rozpuszcza się w 100 g kwasu octowego lodowatego, potem dodaje 2 g wody i 2 g stęż. kwasu siarkowego. Mieszaninę ogrzewa się na łaźni wodnej w ciągu 2 godzin w temp. 50 — 60^0, od czasu do czasu mieszając. W miarę ogrzewania ciecz staje się jednorodna, pod koniec lekko zabarwiona. Produkt reakcji rozcieńcza się wodą i oddziela w rozdzielaczu; warstwę wodną wykłóca się eterem, utworzony octan izoborneolu łączy się z wyciągiem eterowym, przemywa wodą, suszy chlorkiem wapniowym i poddaje destylacji w próżni ($p = 12$ mm): do 95^0 przechodzą resztki kamfenu, w granicach 95 — 103^0 — główna frakcja estru, w postaci bezbarwnej cieczy o przyjemnym zapachu. Wydajność ok. 48 g z 40 g kamfenu.

Ester izobornylu (40 g) zmydlałem 20% alkoholowym ługiem potasowym (80 g), ogrzewając w ciągu godziny na łaźni wodnej z chłodnicą zwrotną. Ostudzony roztwór wlewa się do zimnej wody, przyczem wydziela się żółtawa masa o zapachu olejku eukaliptusowego, zastygająca po 2 godzinnem mieszaniu w postaci białych kryształów; po odsączeniu izoborneol przemywa się wodą, wyciska i suszy na talerzu glinianym. Wydajność ok. 30 g. Otrzymany w ten sposób izoborneol jest zwykle zanieczyszczony borneolem. Po krystalizacji z eteru naftowego p. t. preparatu — 212° (w kapilarze zamkniętej).

Do utlenienia izoborneolu (25 g) używałem mieszaniny stęż. kwasu azotowego o c. wł. 1,4 (50 g) i dymiącego o c. wł. 1,5 (10 g). Niewielkiemi porcjami w ciągu 30 minut dodaje się izoborneolu do kwasu azotowego, utrzymując temperaturę przy 20—25°. Po ukończeniu reakcji wydziela się połączenie kamfory z kwasem azotowym, w postaci tłustej warstwy. Ciecz miesza się jeszcze w ciągu 40 minut, następnie wylewa powoli do wody z lodem, gdzie tworzą się duże, białe skupienia kamfory, które odsącza się i przemywa zimną wodą. Surowy produkt zawiera tlenki azotu; oczyszcza się kamforą destylacją z parą wodną, dodając przytem do kolby roztwory wodne, zawierające 4 g ługu sodowego i 5 g nadmanganianu potasowego. Przy destylacji należy używać chłodnicy z możliwie najszerszą rurą wewnętrzną; kilkakrotnie destylację się przerywa, aby usunąć wydzieloną kamforę, którą suszy się następnie na glinianym talerzu. Wydajność 20 g. Obliczając teraz wszystkie wydajności przy tych reakcjach, wypadnie w sumie ok. 17 g kamfory na 100 g oczyszczonej sodem metalicznym i przerobionej terpentyny. Po zmieszaniu z tlenkiem wapniowym i sublimacji otrzymywałem kamforę w postaci delikatnych kryształków, kryształy większe otrzymywałem po krystalizacji z alkoholu.

Własności kamfory otrzymanej: p. t. 174,5 — 175,5°; $[\alpha]_D^{20} = +0,9°$. Kawałek kamfory, ogrzewany na drucie miedzianym w płomieniu palnika bunzenowskiego, nie dał zabarwienia zielonego (brak chlorowca). 0,1 g kamfory spalałem na blaszce miedzianej, dymy chwytałem w zlewce litrowej, którą przepłókiwałem 10 cm^3 wody, sączyłem i zakwaszałem kwasem azotowym, po dodaniu 0,5 cm^3 $\frac{N}{10}$ $AgNO_3$, na ciemnem tle występo-

wała natychmiast opalescencja nawet w kamforze Scheringa. Kilkakrotnie otrzymywałem błędne wyniki, z powodu zawartości chlorków w bibule.

Przechodzę teraz do omówienia prób bezpośredniej kondensacji pinenu z kwasami. Chodziło mi o powtórzenie doświadczeń Austerweila [79]) nad izomeryzacją pinenów przy ogrzewaniu terpentyny z kwasami organicznemi. Pierwsze próby przeprowadzałem z kwasem salicylowym [80]) — 1 cz. terpentyny, oczyszczonej sodem metalicznym, wrzącej do 160^0 ogrzewałem z 2 cz. kwasu salicylowego w ciągu 25 — 30 godzin, najpierw przy 110^0, a potem w temperaturze 150 — 160^0. Produkt reakcji zobojętniałem na gorąco roztworem sody (1 + 2), utworzony ester wykłócałem z eterem, wyciąg eterowy suszyłem bezwodnym siarczanem sodowym, po zmydleniu alkoholowym ługiem otrzymywałem, destylując z parą wodną, borneol, który po utlenieniu dawał kamforę. Produkty otrzymywane w ten sposób były bardzo zanieczyszczone, obserwowało się również—zgodnie z doświadczeniami Austerweila—powstawanie terpenów jednopierścieniowych, wrzących powyżej 170^0. Zależnie od warunków reakcji otrzymywałem najwyżej ok. 10% surowej kamfory (w stosunku do przerobionej terpentyny). Produkt otrzymany topił się zawsze poniżej 170^0.

Najciekawszą była kondensacja z kwasem czterochloroftalowym. Na zasądzie wielu doświadczeń, przeprowadzonych w rozmaitych temperaturach, następujący sposób postępowania dał mi najlepsze wyniki.

W autoklawie ogrzewałem 100 g frakcji pinenowej, rozpuszczonej w takiej samej ilości toluenu, ze 110 g kwasu czterochloroftalowego „Kahlbauma" najpierw w ciągu 13 godzin w temp. 120 — 125^0, a po tem przez 11 godzin w temper. 140 — 145^0. Po oddestylowaniu z parą wodną rozpuszczalnika i utworzonych terpenów jednopierścieniowych, pozostałość zmydlałem w ciągu 3 godzin pięciokrotną ilością 20% alkoholowego wodorotlenku potasowego. Produkt reakcji, oddestylowany z parą wodną, zakrystalizowuje w chłodnicy. Frakcja pinenowa (153 — 160^0) z terpentyny niemieckiej, balsamicznej dostarczyła 28% borneolu surowego, frakcja pinenowa — do 160^0 — terpentyny polskiej

---

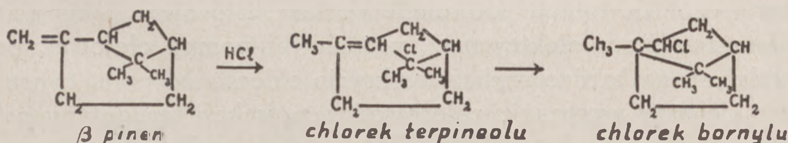
[79]) l. c.

[80]) Mulany i Watson, Chem. Zentr. 1, 1447 (1927).

— 23% borneolu o p. t. 201° (po krystalizacji z ligroiny). Stwierdziłem, że kondensacja zachodzi głównie w pierwszych 12 godzinach, otrzymuje się 19% borneolu, po 24 godzinach — 23% borneolu.

Doświadczenia nad frakcjami terpentyny polskiej, wrzącemi powyżej 160°.

Według prof. K. Sławińskiego [81]) wielokierunkowość reakcji w grupie terpenów tłumaczy się obecnością układu, złożonego z pierścienia i wiązania etylenowego w położeniu sprzężonem. Wiązanie etylenowe jest najprostszym układem pierścieniowym. Pierścień w układzie sprzężonem może posiadać własności analogiczne do wiązania etylenowego. Pogląd taki według prof. Sławińskiego — jest rozszerzeniem teorji wiązań sprzężonych Thielego, nie wymaga żadnych sztucznych założeń i pozwala wytłumaczyć szereg anormalnych zjawisk w grupie terpenów, posiadających układy sprzężone. Powstają np. przy wysycaniu α pinenu chlorowodorem produkty przejściowe, przechodzące następnie w ostateczne produkty reakcji, tworzy się przy produktach przejściowych nowe czynne wiązanie podwójne. Już Wagner [82]) przypuszczał, że tworzenie się z α pinenu chlorku bornylu następuje w 2 fazach: powstaje najpierw chlorek terpineolu, przechodzący w chlorek bornylu. Według teorji prof. Sławińskiego — tworzenie się chlorku bornylu również z nopinenu jest zrozumiałe, gdyż przyłączenie następuje do węgli sprzężonych:



Badając zdolność poszczególnych frakcyj terpentyny do wytwarzania chlorku bornylu pod wpływem suchego chlorowodoru, sprawdziłem, że frakcje do 161°, zawierające prawy lub lewy α pinen, zawsze w krótkim czasie dają stały chlorek bornylu. Frak-

[81]) K. Sławiński — Bull. Soc. Chim. 35, 1195 (1924). O. Achmatowicz — Roczniki Chemji 6, 59 (1926).

[82]) G. Wagner — Ber. 32, 2313 (1899).

cje terpentyny balsamicznej, lewoskrętnej, wrzące w granicach 161 — 165° cz. zawierające lewy β pinen również dają w krótkim czasie stały chlorek bornylu. Analogiczne (161 — 166°) frakcje terpentyny polskiej, prawoskrętnej po 8 godzinnem wysycaniu — zgodnie z doświadczeniami O. Achmatowicza [83]) — pozostały płynne. Jeśli jednak ten ciekły produkt reakcji ogrzać z ługiem, utlenić nadmanganianem potasu, poddać destylacji z parą wodną, to w odbieralniku otrzymuje się stały chlorek bornylu. Flatau i Korczyński [84]), badając takie same frakcje terpentyny polskiej, otrzymali stały chlorek bornylu po 60-godzinnem wysycaniu chlorowodorem. W doświadczeniach swoich z terpentyną polską otrzymałem produkt ciekły po 8-godzinnem wysycaniu chlorowodorem frakcji terpentyny, wrzącej przy 161 — 163°, o stałych fizycznych:

$$d\frac{20}{20} = 0{,}8597;\ n_D^{20} = 1{,}4680;\ \alpha_D^{20} = +\ 26{,}6^0$$

MR — znaleziono 44

MR — obliczono dla $C_{10}H_{16}$ z podwójnem wiązaniem i pierścieniem czteroczłonowym 43,91.

Otrzymany produkt ciekły przemyłem roztworem sody, rozpuściłem w eterze i osuszyłem bezwodnym siarczanem sodowym, następnie poddałem go destylacji pod zmniejszonem ciśnieniem, wynoszącem od 5 do 8 mm. Przy tej destylacji, już ok. 70° zaczynają się wydzielać w chłodnicy kryształy, które okazały się chlorkiem bornylu o charakterystycznym zapachu i p. t. 132°. Ten sposób destylacji pod zmniejszonem ciśnieniem, jakie osiągałem zapomocą elektrycznej, próżniowej pompy olejowej, pozwalał mi na bardzo szybkie wykrycie chlorku bornylu, tworzącego się przy wysycaniu chlorowodorem frakcji terpentyny polskiej, wrzącej powyżej 160°. Następnie do tych frakcyj, wrzących w granicach 161 — 163°, zastosowałem wspomnianą kondensację z kwasem czterochloroftalowym. Doświadczenia były bardzo ciekawe, bo otrzymywałem 7 — 14% borneolu. Początkowo sądziłem, że ciecze te były źle rozfrakcjonowane i zawierały α pinen. Specjalnie przyrządziłem frak-

[83]) l. c.

[84]) Roczniki Chemji 7, 246 (1927).

cję 161 — 163°, najstaranniej ją frakcjonując. Następnie wysycałem ją suchym chlorowodorem w ciągu 8 godzin w 0°, nie otrzymałem przytem ani kryształka chlorku bornylu, co służyło dowodem, że nie było α pinenu. Ta sama frakcja przy kondensacji z kwasem czterochloroftalowym dała borneol, przyczem p. topnienia 203° (poprawiony) dawał się wyraźnie obserwować. Metodą Czugajewa [85]), pozwalającą rozróżnić borneol od izoborneolu, stwierdziłem, że substancja badana była borneolem, gdyż po zmieszaniu na zimno ze stęż. kwasem azotowym (1,4) wywiązywała brunatne dymy tlenków azotu i utleniała się do kamfory, która po jednorazowej sublimacji miała p. topnienia 173°. Przepisy niemieckie [86]) wymagają, by p. topnienia kamfory syntetycznej nie był niższy od 170°.

Próbowałem także kondensacji z frakcjami wyżej wrzącemi, nawet do 167°; dawały one również borneol i dopiero z frakcyj powyżej 167° produktu tego nie otrzymałem. Flatau i Korczyński [87]) znaleźli, że frakcje terpentyny polskiej, wrzące powyżej 160°, ogrzewane z kwasem salicylowym lub fenolem ulegają izomeryzacji na α pinen, który pod wpływem 60% kwasu p-toluenosulfonowego dostarczył 40% wodanu terpinu. Ponieważ frakcje terpentyny polskiej, wrzące w temp. 160 — 170°, utleniane w alkalicznym środowisku nadmanganianem (metodą Wallacha) [88]), nie dały mi kwasu nopinowego, nie zawierały więc najprawdopodobniej β pinenu. Również Flatau i Korczyński w pracy swojej mówią, że znaleźli znikome ilości kwasu nopinowego. Zaznaczyć należy, że przy tym sposobie utleniania ok. 80% produktu nie wchodzi w reakcję. Te same frakcje, badane, według metody Gasopoulus'a [89]), alkoholowym roztworem octanu rtęciowego, gdyby zawierały β pinen, pozostałyby klarowne. Tymczasem z frakcyj tych strącał się obficie osad octanu rtęciawego. Na zasadzie wyników otrzymanych, podkreślić trzeba, że we frakcjach terpentyny polskiej, wrzących powyżej 160°, źródło powstawania chlorku bornylu, oraz wytwarzania przy kondensacji z kwasem czterochloroftalowym estrów, po zmydleniu których otrzy-

---

[85]) Chem. Ztg. 26, 1224 (1902).
[86]) DAB 6 — S. 128.
[87]) l. c.
[88]) Ann. 356, 228 (1907).
[89]) l. c.

muje się borneol, dotychczas nie jest dokładnie poznane. Aschan [90]) w dziele swoim mówi o obecności bliżej niezbadanego terpenu, który jest składnikiem prawie wszystkich terpentyn, a wrze w temp. 158 — 160°. Wspomniany autor nazywa go izopinenem. Można przypuszczać, że on jest również składnikiem terpentyn polskich, może przechodzić do wyższych frakcyj i być źródłem wspomnianych wyżej produktów.

Specjalną uwagę zwróciłem na następujące frakcje terpentyny polskiej:

I. p. wrzenia 162,5 — 166.5° (749 mm)

$$d\frac{20}{20} = 0{,}8533;\ n_D^{20} = 1{,}4691;\ \alpha_D^{20} = +\ 24{,}1^0$$

MR — znaleziono 44,42.

II. p. wrzenia 167 — 171,5°;

$$d\frac{20}{20} = 0{,}8547;\ n_D^{20} = 1{,}4715;\ \alpha_D^{20} = +\ 19{,}9^0$$

MR — znaleziono 44,52.

MR obliczono dla $C_{10}H_{16}$ z wiązaniem podwójnem i pierścieniem 3-członowym 44,21.

Frakcje te z odczynnikiem Wallacha barwiły się na różowo lub fioletowo-różowo (2 krople badanej frakcji, 2 cm^3 bezwodnika kwasu octowego i 1 kropla stęż. kwasu siarkowego). Frakcje wspomniane, po dodaniu eteru absolutnego ($^1/_{10}$ cz. w stosunku do użytej frakcji terpentynowej), wysycałem suchym chlorowodorem w 0° przez 8 godzin, produkty reakcji pozostały ciekłe.

Frakcje	Ilość wysycana w gramach	Przyrost na wadze w gramach
I. 162,5 — 166,5°	37	10
II. 166 — 171,5°	35	17,8

Otrzymane ciecze, po przemyciu wodą i wykłóceniu z rozcieńczonym roztworem sody, oddestylowałem w próżni (p = 5 — — 8 mm). Z frakcji I już ok. 70° w chłodnicy wykrystalizowała substancja, która okazała się chlorkiem bornylu. Oprócz tego z frakcji I otrzymałem produkt ciekły, bezbarwny:

$$d\frac{20}{20} = 1{,}0288;\ n_D^{20} = 1{,}4839;\ \alpha_D^{20} = +\ 11{,}6^0$$

---

[90]) O. Aschan — Naphtenverbindungen, Terpene u. Campherarten 215 (1929).

Ciecz ta do 100^0 miała następujące stałe fizyczne:

$$n_D^{20} = 1{,}4830; \quad \alpha_D^{20} = + 15{,}4^0,$$

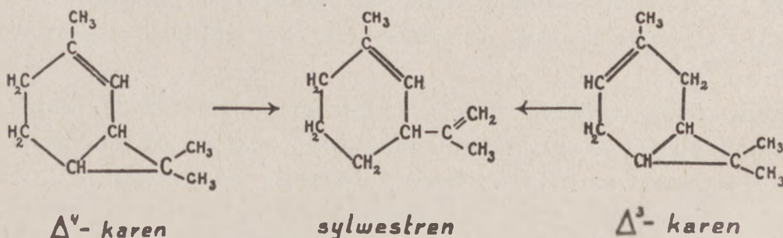
powyżej 100^0

$$n_D^{20} = 1{,}4851; \quad \alpha_D^{20} = + 9{,}1^0$$

Z frakcji II po destylacji w próżni (p. = 5 — 7 mm), do 95^0 ciała stałego zupełnie nie otrzymałem, produkt destylacji pozostał wyłącznie ciekły:

$$d \frac{20}{20} = 1{,}0418; \quad n_D^{20} = 1{,}4850; \quad \alpha_D^{20} = + 8{,}8^0$$

Poszczególne I i II frakcje (33 g) ostrożnie ogrzewałem ze świeżo przedestylowaną aniliną (27 g) w ciągu $^1/_2$ godziny, aż do wrzenia, następnie utrzymywałem mieszaninę w stanie wrzenia jeszcze 5 — 10 minut, po oddestylowaniu ciecz wykłocałem z roztworem kwasu szczawiowego, wiążąc nadmiar aniliny, a utworzone terpeny poddawałem destylacji z parą wodną. Po wyciągnięciu destylatu eterem, wysuszeniu chlorkiem wapniowym i następnej destylacji z nad sodu, otrzymane frakcje węglowodorowe (13 g) wrzały w granicach 170—180^0, a z odczynnikiem Wallacha, szczególnie frakcje ok. 175^0, barwiły się intensywnie na niebiesko, zawierały więc sylwestren, co wskazywało, że utworzyły się z Δ^4—karenu (162,5 — $166{,}5^0$) = „Pinonen" Aschana [91]) i Δ^3—karenu (167 — $171{,}5^0$) = „Izodipren" Aschana, które są więc składnikami omawianych frakcyj terpentyny polskiej. Badania nad karenami przeprowadzili Rao i Simonsen [92]), a potem Semmler [93]). Oni też wyjaśniają, że sylwestren w przyrodzie, jako taki nie występuje, tworzy się z karenów, jako produkt wtórny reakcyj. Obecność sylwestrenu i wykrycie jego przez Atterber-



[91]) O. Aschan — Naphtenverbindungen... S. 130.
[92]) J. Chem. Soc. 117, 570 (1920); 127, 2494 (1925).
[93]) Ber. 60, 1591 (1927).

ga [94]) w terpentynie rozkładowej szwedzkiej można sobie wytłumaczyć działaniem izomeryzacyjnem wysokiej temperatury.

Należy podkreślić różnice, występujące we wzorach strukturalnych karenów: Δ^4 — karen ma wiązanie podwójne bezpośrednio połączone z pierścieniem 3-członowym (analogja do α i β pinenu), w Δ^3 — karenie wiązania podwójne łączy się z pierścieniem 3-członowym przez grupy metylenowe. Jednak przypuszczenie, że kareny mogłyby być źródłem chlorku bornylu w wyższych frakcjach terpentyny polskiej, wysycanej chlorowodorem— według opinji prof. O. Aschana [95]) — jest niedopuszczalne.

Z frakcji 167 — 171,5°, a także częściowo z frakcyj 172 — 175° otrzymałem nitrozoazotan Δ^3 — karenu. Do 5 g badanej frakcji, 4 g świeżego azotynu amylu, 2 g bezwodnego kwasu octowego, po oziębieniu mieszaniną chłodzącą, dodawałem kroplami, silnie kłócąc, 3,5 g kwasu azotowego o c. wł. 1,4. Po pewnym czasie wydzieliły się białe kryształy nitrozoazotanu, które po rozpuszczeniu w $CHCl_3$, z powrotem wytrącałem eterem naftowym lub alkoholem metylowym. Nitroazotan Δ^3 — karenu nawet po 3-krotnej takiej krystalizacji nie zmieniał p. topnienia (136 — 137°) Według Aschana p. t. nitrozoazotanu wynosi 142°, według Semmlera — 147°, a według Wienhausa i Nahme [96]) — 147 — 148°.

---

[94]) Ber. 10, 1206 (1877).

[95]) Prywatna korespondencja z prof. O. Aschanem.

[96]) Ber. Schimmel — Jubiläums Ausgabe — 248 (1929).

STRESZCZENIE.

Praca niniejsza dotyczy badań nad terpentyną białowieską. Terpentyna ta, na zasadzie sposobu fabrykacji, a również na zasadzie wyników analitycznych, stoi najbliżej do typu terpentyn drzewnych, chociaż nie wykluczone jest, że może zawierać nieznaczne domieszki produktów, występujących w terpentynach rozkładowych.

Produkty badane przeze mnie wrzały w granicach od 152—174°; do 162° destylowało średnio 75%, do 165° — 85%. W niższych frakcjach terpentyny, obok prawoskrętnego α pinenu stwierdziłem obecność α pinenu racemicznego, otrzymałem jego nitrozochlorek o p. t. 103—104°.

Przy badaniu rozmaitych sposobów oczyszczania terpentyny, znalazłem, że 2-godzinne gotowanie z 3%-ym dodatkiem kwasu siarkowego (1+1) nie zmienia wybitnie temperatur wrzenia, jak również skręcalności. Natomiast słabszy od kwasu siarkowego kwas fosforowy działa silniej; w terpentynie, po gotowaniu z kwasem fosforowym, wytwarzają się frakcje wysoko wrzące — ok. 200° (polimeryzacja), przytem całkowicie zostaje usunięta skręcalność.

Gotując terpentynę ze stałym wodorotlenkiem potasowym, zauważyłem, że dłuższe ogrzewanie (6 godzin) rozkłada lekkie frakcje, w których znajduje się α pinen. Najlepsze rezultaty dla oczyszczania terpentyn otrzymywały się przy 1-godzinnem gotowaniu z sodem metalicznym.

Następnie chodziło mi o wykrycie, czy w terpentynie polskiej znajdują się domieszki, swoiste dla terpentyny rozkładowej. Równolegle z terpentyną polską badałem terpentynę balsamiczną

„Kahlbauma", zastosowałem szereg reakcyj barwnych, które jednakże nie dały mi określonych rezultatów; nawet, polecana przez Farmakopeę Niemiecką próba Herzfelda ze stałym wodorotlenkiem potasowym nie jest pewna, bo dała dodatnią reakcję na produkty rozkładowe w terpentynie balsamicznej. W podfosforynie wapniowym znalazłem czuły odczynnik, który nie wykazuje zmian tylko z frakcjami terpentyny dobrze oczyszczonemi, lecz już po miesięcznem przechowaniu bądź to czystych frakcyj terpentyny, bądź też czystych preparatów pinenu, reakcja z podfosforynem daje mocne zabarwienie. Fakt ten wskazuje na łatwość z jaką terpentyny ulegają zmianom.

Oznaczenia l. bromowej wzgl. jodowej wykazały, że w terpentynie polskiej liczba ta jest niższa (l. j. 315—355), niż w terpentynach balsamicznych (350—400).

Wreszcie poddawałem terpentynę polską przeróbce na wodan terpinu i kamforę. Wodan terpinu otrzymywałem z frakcyj, wrzących w granicach od 152° do 170°, a nawet do 180°, z wydajnością 13%. Kamforę otrzymywałem z frakcyj, wrzących do 161°, przyczem bardzo starannie oczyszczałem je sodem metalicznym. Do kamfory dochodziłem, wyodrębniając szereg pośrednich produktów, a mianowicie: chlorek bornylu — kamfen — estry — izoborneol i borneol — kamfora. Wydajność kamfory 17% w stosunku do wziętej terpentyny. Z drugiej strony wykonałem szereg prób, kondensując terpentynę z kwasem salicylowym, bądź też z czterochloroftalowym, przyczem otrzymywałem estry, a następnie borneol. Próby z kwasem salicylowym nie były zadawalniające, lepsze wyniki dał drugi ze wspomnianych kwasów (wydajność kamfory 13—17%). Frakcje wyższe terpentyny, wrzące w temp. 160—167°, z powodu małych wydajności nie nadają się do przeróbki na kamforę.

Wyższe frakcje (160—167°), wysycane suchym chlorowodorem przez 8 godzin w 0°, pozostały płynnemi. Znalazłem, że we frakcjach tych bardzo łatwo można wykazać obecność stałego chlorku bornylu (p. t. 132°) przez destylację pod zmniejszonem ciśnieniem przy 5—8 mm. Te same frakcje, kondensowane z kwasem czterochloroftalowym, dały borneol (p. t. 203°). Źródło powstawania wspomnianych produktów nie jest znane; trudno przypuścić, żeby w terpentynie polskiej występował prawoskrętny β pinen, gdyż, przy utlenianiu nadmanganianem potasowym w alkalicznem środowisku, nie otrzymuje się kwasu nopinowego.

We frakcjach, wrzących w temp. 162 — 172° znalazłem Δ^4 i Δ^3 —kareny. Frakcje te, po wysyceniu chlorowodorem i następnem ogrzewaniu z aniliną, dały sylwestren, jako wtórny produkt reakcji. Znalezione kareny nie stoją jednak w żadnym stosunku do stałego chlorku bornylu, wytwarzającego się po wysyceniu chlorowodorem frakcyj, wrzących powyżej 160°.

Panu Profesorowi Dr. Janowi Zaleskiemu składam serdeczne podziękowanie za Jego cenne rady i wskazówki przy wykonywaniu niniejszej pracy.

S. KRAUZE.

Untersuchungen ueber das polnische Terpentinoel.

ZUSAMMENFASSUNG.

Es wurden verschiedene Fraktionen des polnischen Holzterpentinöls der Fabrik „Terebenthen" in Białowieża untersucht. Dieses Produkt siedet zwischen 152—174°; bis 162° destilliert ca. 75%; bis 165° — 85% über.

Bei Untersuchungen verschiedener Reinigungsmethoden des rohen Terpentinöls wurde folgendes beobachtet:

Zweistüdiges Erwärmen mit 3% H_2SO_4 (1+1) verursacht geringe Veränderungen der physikalischen Konstanten des Oels und beeinflusst in geringem Grade sein Drehungsvermögen. Ebensolches Erwärmen mit schwächerer Phosphorsäure wirkt stärker: der Siedepunkt des erhaltenen Produktes überschreitet 200° und das Drehungsvermögen geht völlig verloren. Längeres Erwärmen (6 Stunden) mit festem KOH wirkt zerstörend auf leichtere Pinenfraktionen.

Die besten Ergebnisse erhält man nach 1 stündigem Kochen mit metalischem Natrium. Zum Nachweis von Kienöl wurden verschiedene Farbenreaktionen versucht, jedoch ohne befriedigendes Resultat. Sogar die durch D. A. B. 6 empfohlene Probe mit festem KOH ist nicht einwandfrei. Im Calcium hypophosphit fand ich nun empfindliches Reagens zum Nachweise des guten, unveränderten Terpentinöls. Frisch rektifizierne Oele oder die chemischen Individuen der Terpenreihe geben bei 15 minutenlangem Erwärmen auf dem Wasserbade unter Zugabe $Ca(H_2PO_2)_2$ in HCl keine Farbenreaktion. Aber schon nach einmonatlichen Aufbewahren färben sie sich bei dieser Reaktion,

und zwar die Oelschicht gelb, die Säuerschicht — schwarz oder gelb-braun.

Bei der Bestimmung der Brom—resp. Jodzahl im polnischen Terpentinöl wurden die Zahlen 315—355 gefunden, was ungefähr dem Holzterpentinöl entspricht.

Bei allen Verarbeitungen des Terpentinöls wurde dies vorläufig mit metalischem Natrium gereinigt. Niedrige Fraktionen gaben leicht Nitrosochlorid (Smp. 103—104°), was auf Anwesenheit des α Pinens hinweist.

Es war wichtig die Eignung des polnischen Terpentinols zur Verarbeitung in Terpinhydrat und Kamfer zu prüfen. Terpinhydrat wird aus Fraktionen von 152° bis 180° erhalten, Kamfer aus der Fraktion bis 161°. Zur Erhaltung des Kamfers hat der Verfasser zwei Wege angewandt: 1) Bornylchlorid—Kamfen—Isobornylester — Isoborneol — Kamfer. 2) Kondensation mit Salizyl- und Tetrachlorphtalsäure zu Estern, nach deren Verseifung man Borneol erhält. Bei Laboratoriumsversuchen im Kleinen gab die erste Methode 17% Kamfer. Die Kondensation mit Salizylsäure gab keine befriedigende Ergebnisse. Dagegen ist die mit Tetrachlorphtalsäure günstig ausgefallen, sie gab 13—17% Kamfer. Höhere Fraktionen von 160° bis 167° eignen sich weniger zur Verarbeitung in Kamfer, wegen der niedrigeren Ausbeute. Diese Fraktionen bleiben nach achtstündigem Sättigen mit trockenem HCl bei 0° flüssig. Jedoch konnte ich bei der Destillation dieses Produktes im Vakuum (p=5—8 mm) krystallinisches Bornylchlorid erhalten (Smp. 132°). Dieselben Fraktionen des Terpentinöls geben, nach Kondensation mit Tetrachlorphtalsäure, Borneol — Smp. 203°. Die Frage, aus welchen Substanzen die erwähnten Produkte entstehen, bleibt offen. Nopinen ist ausgeschlossen, da man keine Nopinsäure erhalten kann. Wahrscheinlich enthält das polnische Terpentinöl ein noch wenig bekanntes Terpen — Isopinen — das Aschan beschrieben hat.

Aus Fraktionen, mit folgenden physikalischen Konstanten:

I Sdp. 162,5 — 166,5° (749 mm):

$$d\ \frac{20}{20} = 0{,}8533;\quad n_D^{20} = 1{,}4691;\quad \alpha_D^{20} = +24{,}1^{\circ};$$

MR gefunden 44,42.

II Sdp. 167 — 171,5°:

d $\frac{20}{20}$ = *0,8547;* n_D^{20} = *1,4715;* α_D^{20} = *+ 19,9°; MR gefunden 44,52.*

MR berechnet für $C_{10}H_{16}$ mit Doppelbindung und 3-Ring— 44,21

erhielt Verfasser Δ^4 u. Δ^3— Carene.

Nach Sättigung mit Chlorwasserstoff und Erwärmen mit Anilin erhält man bei 170—180° siedende Kohlenwasserstoffe, die sich mit Wallach'schem Reagens (Essigsäureanhydrid u. konz. Schwefelsäure) intensiv blau färben, vor allem ist dies der Fall bei der Fraktion, die bei 175° siedet.

Diese Kohlenwasserstoffe enthalten folglich Sylwestren, welches aus Carenen entstehen kann. Aus der Fraktion 167—171° erhält man Caren-nitrosat, mit dem Schmelzpunkt bei 136—137°, der sich auch nach dreimaliger Krystallisation nicht ändert.

Institut für pharmazeutische und toxikologische Chemie der Universität Warschau.

Z Zakładu Farmakognozji i Botaniki Lekarskiej
Uniwersytetu Warszawskiego.
Kierownik: Prof. Dr WŁ. MAZURKIEWICZ.

ANTONI OSSOWSKI.

O składnikach zdrewniałych błon komórkowych.

Cz. I. Obecność kwasów uronowych w zdrewniałych błonach komórkowych.

Rękopis nadesłany w dniu 20.II 1931.

Chemizm zdrewniałych błon komórkowych nie jest ostatecznie wyjaśniony. Zdaniem Candlin'a i Schryver'a ('28) zdrewniałe błony zawierają błonnik, ligniny, hemicellulozy i niewielkie ilości pektyn; w niezdrewniałych natomiast pektyn jest więcej, hemicellulozy znajdują się w niewielkich ilościach, lignin niema. O'Dwyer ('25, '26) wykazała ponadto, że w zdrewniałych tkankach Fagus silvatica znajdują się dwie hemicellulozy, z których jedna zawiera ksylozę i 11% kwasu glukuronowego, druga natomiast arabinozę i niewielkie ilości galaktozy, połączonej z kwasem galakturonowym. Ilość kwasu galakturonowego ma wynosić 63%.

Z makrochemicznych badań O'Dwyer, wykazujących li tylko obecność wymienionych kwasów w tkance zdrewniałej, trudno wnioskować o ich istotnej lokalizacji. Wydaje się jednak wielce prawdopodobnem, że mieszczą się one w zdrewniałych błonach komórkowych.

Potwierdzenie powyżej wyrażonego przypuszczenia przez mikrochemiczne wykazanie obecności kwasów glukuronowego i galakturonowego, „uronowych", jak je nazywa Ling, (według Candlin'a i Schryver'a l. c. str. 367) w zdrewniałych błonach komórkowych, oraz stwierdzenie, w jakim stopniu rozpowszechnione jest to zjawisko wśród królestwa roślinnego, jest celem niniejszej pracy.

ODCZYNNIKI I METODYKA.

Następujące odczynniki używane były, by wykazać obecność kwasów „uronowych" w zdrewniałych błonach komórkowych.

Stosowany przez Goldschmiedt'a ('10) alkoholowy 15% roztwór alfa-naftolu i stężony kwas siarkowy. W razie obecności kwasów glukuronowego i galakturonowego, wolnych lub związanych, powstaje po pewnym czasie zabarwienie szmaragdowo-zielone, przechodzące w czerwone, a następnie w fioletowo-niebieskie. Pentozy i heksozy nie dają tej reakcji. Alfa-naftolu i kwasu siarkowego używał również Molisch ('86, '21) celem wykrycia węglowodanów zarówno wolnych jak i związanych w postaci glukozydów lub z proteidami. W razie obecności grupy węglowodanowej otrzymywał Molisch zabarwienie fioletowo-czerwone. Alkoholowy roztwór alfa-naftolu zmieszany z równą ilością kwasu siarkowego, stosował makroskopowo również i Ihl ('85) jako odczynnik na ligninę.

Prócz alfa-naftolu i kwasu siarkowego używałem roztworu orcyny w stężonym kwasie solnym. Orcynę zastosowali Allen i Tollens ('90). W razie obecności pentoz lub kwasu glukuronowego autorzy ci otrzymywali początkowo niebieskie, a następnie fioletowo-niebieskie zabarwienie. Odczynnik Allen'a i Tollens'a zmodyfikował Bial ('02, '03, '07), dodając do roztworu orcyny w kwasie solnym niewielką ilość liq. ferri sequichlorati. Bial używał roztworu następującego: 1 g orcyny, 500 cc 30% kwasu solnego i 20 kropel liq. ferri sequichlorati. Zdaniem jednak Bial'a i Sachs'a ('06) kwas glukuronowy nie daje z orcyną i kwasem solnym zielonego zabarwienia, które powstaje w obecności pentoz. Jednak Lefevre i Tollens ('07) wykazali, że i kwas glukuronowy daje zielone zabarwienie, lecz dopiero po dłuższem gotowaniu.

Prócz wymienionych dwóch odczynników używałem stosowanej przez Tollens'a ('10) i Tollens'a i Rorive'a ('08) naftorezorcyny, dającej z glukuronowym kwasem i pentozami czerwono-fioletowe zabarwienie. Zabarwienie to, jeżeli jest obecny kwas glukuronowy przechodzi do eteru lub benzolu.

Zapomocą naftorezorcyny Tollens ('10) wykazał obecność kwasu glukuronowego w Laminaria i w Fucus.

Reakcje z wymienionemi odczynnikami wykonywałem na skrawkach podłużnych i poprzecznych; reakcje z orcyną i nałtorezorcyną na gorąco.

Badane były organa i części ich: korzenie, kłącza, bulwy, pędy, ogonki liściowe, szypułki kwiatowe, owocowe, owocnia różnych gatunków poniżej wymienionych.

Materjał do badań, o ile to było można, używany był w stanie świeżym, gdy nie było świeżego, badałem utrwalony w 70% alkoholu. Badane były następujące rośliny.

TYP: ARCHEGONIATAE, RODNIOWCE.

Gromada: Pteridophyta, Paprotniki.

Klasa: Filicinae, Paprocie. *Ophioglossaceae.* Botrychium lunaria (L.). Sw. *Polypodiaceae.* Aspidium filix mas Sw., Pteridium aquilinum (L.) Kuhn.

Klasa: Equisetinae, Skrzypy. *Equisetaceae.* Equisetum arvense L., Equisetum hiemale L.

TYP: SPERMATOPHYTA, NASIENNE.

Gromada: Gymnospermae, Nagozalążkowe.

Klasa: Cycadinae, Sagowce. *Cycadaceae.* Cycas revoluta Thunbg., Dioon edule Lindl.

Klasa. Ginkgoinae. *Ginkgoaceae.* Ginkgo biloba L.

Klasa: Coniferae, Iglaste. *Taxaceae.* Podocarpus canaliculatus, Taxus baccata L. *Pinaceae.* Pinus silvestris L., Sciadopitis verticillata Sieb. et Zuck., Juniperus communis L.

Gromada: Angiospermae, Okrytozalążkowe.

Klasa: Dicotyledones, Dwuliścienne. *Magnoliaceae.* Liriodendron tulipifera L., Drimys Winteri Forst., *Myristicaceae.* Myristica moschata Thunbg. *Lauraceae.* Laurus nobilis L., Cinnamomum dulce Nees. *Aristolochiaceae.* Aristolochia Sipho L'Herit. *Ranunculaceae.* Helleborus niger L., Aconitum napellus L. *Rosaceae.* Hagenia abyssynica Gmel., Prunus laurocerasus L. *Caesalpiniaceae.* Cassia marylandica L., Ceratonia siliqua L. *Papilionaceae.* Glycyrrhiza glabra L., Myroxylon toluifera H. B. K. *Thymelaeaceae.* Daphne mezererum L. *Myrtaceae.* Eucalyptus viminalis Labill. *Punicaceae.* Punica granatum L. *Araliaceae.* Hedera helix L. *Umbelliferae.* Conium maculatum L., Foenicu-

lum vulgare Mill. *Cactaceae.* Pereskia sp., Phyllocactus crenatus Lem. *Caryophyllaceae.* Saponaria officinalis L. *Chenopodiaceae.* Beta vulgaris L. *Polygonaceae.* Rheum emodi Wall. *Loranthaceae.* Viscum album L. *Piperaceae.* Piper nigrum L., Cubeba officinalis Mig. *Betulaceae.* Betula verrucosa Ehrh.. *Moraceae.* Ficus elastica Roxb., Ficus carica L. *Urticaceae.* Boehmeria nivea Gaud., Urtica dioica L. *Papaveraceae.* Chelidonium majus L., Papaver somniferum L. *Cruciferae.* Cheiranthus cheiri L. *Ternstroemiaceae.* Thea assamica Mast., Camellia japonica L. *Malvaceae.* Malva silvestris L., Althaea officinalis L. *Euphorbiaceae.* Ricinus communis L., Euphorbia cyparissias L. *Rutaceae.* Ruta graveolens L., Pilocarpus pennatifolius Lem. *Polygalaceae.* Polygala senega L. *Rhamnaceae.* Rhamnus frangula L. *Ericaceae.* Calluna vulgaris (L.) Salisb., Arbutus uva ursi L. *Loganiaceae.* Strychnos laurina Wall. *Gentianaceae.* Gentiana lutea L., Menyanthes trifoliata L. *Apocynaceae.* Vinca minor L., Apocynum cannabinum L. *Asclepiadaceae.* Vincentoxicum officinale Moench.,Asclepias siriaca L. *Borraginaceae.* Symphytum officinale L. *Labiatae.* Pogostemon patchouly Pellet., Mentha piperita L. *Solanaceae.* Datura stramonium L., Atropa belladonna L. *Scrophulariaceae.* Digitalis purpurea L., Verbascum thapsiforme Schrad. *Cucurbitaceae.* Cucurbita pepo L., Bryonia dioica Jacq. *Lobeliaceae.* Lobelia inflata L. *Compositae.* Inula helenium L., Taraxacum officinale Web.

KLASA: MONOCOTYLEDONES, JEDNOLIŚCIENNE.

Palmae. Elaeis guineensis L., Areca triandra Roxb. *Araceae.* Acorus calamus L., Calla palustris L. *Liliaceae.* Asparagus officinalis L., Convallaria majalis L. *Iridaceae.* Iris sp. *Cyperaceae.* Carex japonica. *Zingiberaceae.* Hedychium Horsfieldii R. Br., Alpinia officinarum Hanco. *Orchidaceae.* Vanilla planifolia Andr.

WYNIKI BADAŃ.

Stosowane odczynniki dały następujące wyniki.

Odczynnik Goldschmiedt'a powodował w pierwszej chwili działania żółtawe zabarwienie zdrewniałych błon, przechodzące

po 3—4 minutach w zielonawo-żółte, a następnie po dalszych 5—8 minutach w szmaragdowo-zielone, w niektórych błonach zdrewniałych o takiem natężeniu (Glycyrrhiza, Ricinus, Conium), że wydawały się niemal czarne.

Zabarwienie szmaragdowo - zielone utrzymywało się dość długo (10—20 minut), przechodząc następnie w czerwonawe, wreszcie w fioletowo-niebieskie. Najintensywniejszą reakcję wykazywały błony naczyń, zwłaszcza pierwotnych, słabiej nieco zabarwione były włókna łykowe [1]; tkanka łykowata [1]), jakkolwiek wykazywała naogół zabarwienie równie silne, w wielu razach zabarwiała się mniej intensywnie, jak również i twardziczki (sclereidy). Bardzo słabe zabarwienie (żółto-zielonkawe) dały błony naczyń w ogonkach liściowych Rheum emodi, jak również i w kłączach Carex japonica. Nie otrzymałem zabarwienia w błonach naczyń i włókien w pędach Alpinia officinarum i w błonach naczyń Hedychium Horsfieldii; włókna natomiast u Hedychium zabarwiały się na zielono. U Sciadopitis verticillata, Juniperus communis, Pinus silvestris pewne różnice w zabarwieniu wykazywało drewno wiosenne w porównaniu z jesiennem; zabarwienie drewna wiosennego było nieco silniejsze niż drewna jesiennego.

Odczynnik Bial'a w zwykłej temperaturze zabarwiał wszystkie zdrewniałe elementa na czerwono-fioletowy kolor. Zabarwienie to, jak sądzi Ihl ('85), zależy od obecności ligniny.

Po dłuższem nagrzewaniu preparatu do kilkakrotnego zawrzenia czerwone zabarwienie błon przechodziło w zielone.

W badanym materjale zabarwienie występowało w błonach włókien łykowych, łykowatych, twardziczek, naczyń. Zabarwienie błon elementów wymienionych było prawie jednakowe, silniejsze jednak nieco w błonach naczyń; pierwotne naczynia również i od orcyny wykazywały intensywniejsze zabarwienie błon w porównaniu z wtórnemi. Błony naczyń w ogonkach liściowych Rheum emodi oraz w kłączach Carex japonica barwiły się słabiej. Błony naczyń i włókien w pędach Hedychium i Alpinia officinarum dawały słabe zielono-niebieskawe zabarwienie. Różnice zauważone w zabarwieniu błon cewek badanych Iglastych od alfa-naftolu i kwasu siarkowego występowały

---

[1]) Mazurkiewicz Wł. 1925. Projekt słownictwa anatom.-botan. Wiad Farmac. (627, 846).

również i przy użyciu orcyny, w mniejszym jednak stopniu; jesienne cewki posiadały słabszą barwę.

Odczynnik Tollens'a (1% alkoholowy roztwór naftorezorcyny z 6-ciokrotną objętością stężonego kwasu solnego) powodował na zimno czerwono-fioletowe początkowo brunatnawe zabarwienie. Po nagrzaniu zabarwienie to przechodziło w fioletowo-błękitnawe; powstawało ono w błonach w tym materjale, gdzie otrzymywałem zabarwienie błon z alfa-naftolem i orcyną. Po odsączeniu odczynnika skrawkiem bibuły i szybkiem odwodnieniu alkoholem dodawałem benzolu; fioletowo-czerwone zabarwienie błon stawało się znacznie jaśniejsze. Utrzymujące się po dodaniu benzolu słabsze zabarwienie świadczyć może o obecności pentozanów. Błony naczyń w ogonkach liściowych Rheum emodi i w kłączach Carex japonica słabo barwiły się. Elementy zdrewniałe w pędach Hedychium Horsfieldii (włókna) wykazały zabarwienie, naczynia — nie. W kłączach Alpinia officinarum ani włókna, ani naczynia nie dały zabarwienia.

Przy wykonywaniu reakcji z alfa-naftolem i z orcyną wielokrotnie zauważyć się dały obserwowane i badane przez Mazurkiewicza ('26) błonotwórcze ciałka — membranogeny. Zwłaszcza w młodych organach wykazywały one silniejszą reakcję na kwas glukuronowy.

W dalszych częściach pracy zamierzam badać inne składniki zdrewniałych błon komórkowych i zjawianie się tych składników w zdrewniałych błonach w związku z procesem drewnienia.

STRESZCZENIE.

Sądząc z wyniku reakcyj, obecność „kwasów uronowych" w zdrewniałych błonach komórkowych wydaje się być istotną. Kwasy te mikrochemicznie wykazać można w błonach zapomocą odczynników Goldschmiedt'a, Bial'a-Tollens'a i Tollens'a.

Pewne różnice w ilości „kwasów uronowych" w błonach zdrewniałych zauważyć można na drodze mikrochemicznej; włókna łykowate zabarwione były mniej intensywnie; pierwotne naczynia natomiast silniej niż wtórne.

W błonach niektórych badanych gatunków ilość „kwasów uronowych", jak się zdaje, jest bardzo mała (Rheum emodi, Carex japonica).

U Alpinia i Hedychium otrzymano słabe zabarwienie błon naczyń z orcyną, z alfa-naftolem reakcja wypadła ujemnie, jak również z naftorezorcyną.

‚Kwasy uronowe", należy przypuszczać, są dość rozpowszechnione w zdrewniałych błonach komórkowych.

The Institute of Pharmacognosy and Medicinal Botany of the University of Warsaw.
Director: Prof. W. MAZURKIEWICZ, Med. D.

ANTONI OSSOWSKI

On the constitutens of lignified cell-walls. Part I. On the presence of „uronic acid" in lignified cell-wals.

Summary.

In lignified cell-walls of the vessels, fibres, stone-cells in the different parts (leaves, stems, roots, rhizoms, flovers, fruits) of various plants mentioned, was found „uronic acids". These acids were corroborated by the use of the following reagents: 15 per cent alfa-naphtol solutions with strong sulphuric acid (reagent of Goldschmiedt also known as Molisch reagent's); the lignified cell-walls were green or deep green coloured, reagent of Bial and Tollens (solution of orcin in strong hydrochloric acid); the lignified cell-walls become, on warming the slide, also green colour; and naphtoresorcin solution's (Tollens reagent's); the violet—bluish coloration is given, on heating, by this reagent.

The cell-walls of the vessels for the most part were deeper stained, especially those of young procambial vessels, which were more stained, than the cell-walls of stone-cell and fibres. In the cell-walls of the vessels of Carex japonica and Rheum emodi Walls, the quantity of „uronic acids" seems to be very small; in the vessels in rhizome of Alpinia officinarum Hanco and Hedychium Horsfieldii R. Br. the results of reaction with alfa-naphtol and naphtoresorcin were negative.

By these investigations it appears that „uronic acids" are widely spread in the lignified cell-walls.

PIŚMIENNICTWO.

Allen E. W. und Tollens B. 1890. Ueber Holzzucker (Xylose) und Holzgummi Xylan). Annal. d. Chemie. *260* (305).

Bial M. 1902. Die Diagnose der Pentosurie. Deutsch. medizin. Wochenschr 28 (253).

Bial M. 1903. Ueber die Diagnose der Pentosurie mit den von mir angegebenen Reagens. Ibidem. *29* (477).

Bial M. 1907. Bemerkung zu d. Arbeit von F. Sachs: Farbenreaktionen der Pentosen. Biochem. Ztschr. *3* (323).

Candlin E. J. und Schryver S. B. 1928. Investigation of the Cell-wall Substances of Plants, with special Reference to the chemical Change taking Place during Lignification. Proceed. of the Royal Society. Ser. B. *103* (365).

O'Dwyer M. H. 1925. A Note on the Occurence of a pectic Substance in Beech Wood. The Biochem. Journ. (694).

O'Dwyer M. H. 1926. The Hemicelluloses of Beech Wood. The Biochemical Journ. *20* (656).

Goldschmiedt G. 1910. Ueber Nachweis der Glukuronsäure im Harne. Hoppe-Seyler's Ztschr. für physiolog. Chemie. *67* (194).

Goldschmiedt G. 1910. Eine neue Reaktion auf Glukuronsäure. Hoppe-Seylers Ztschr. f. physiolog. Chemie *65* (389).

Ihl A. 1885. Ueber neue empfindliche Holzstoff- und Cellulose-Reagentien Chem. Ztg. (266).

Lefevre K. U. und Tollens B. 1907. Untersuchungen ü. die Glukuronsäure, ihre quantitative Bestimmung und ihre Farbenreaktionen. Ber. chem. Gesellsch. *40* (4520).

Molisch H. 1886. Zwei neue Zuckerreaktionen. Sitzber. Wien. Akad. d. Wissensch. 93/II (912).

Molisch H. 1921. Mikrochemie d. Pflanze. 2 Aufl. (128).

Mazurkiewicz Wł. 1926. Les oléoleucites et les membranes des cellules végétales. Comptes Rendus Soc. Biolog. *95* (1201).

Sachs F. 1906. Ueber den Wert der verschiedenen Farbenreaktionen zum Nachweis der Pentosen. Biochem. Zeitschr. *1* (384).

Tollens B. 1908. Ueber einen einfachen Nachweis der Glukuronsäure mittels Naphtoresorcin. Ber. chem. Gesellsch. *41* (1788).

Tollens B. u. Rorive F. 1908. Ueber Farben- und Spektralreaktionen der Zuckerarten mit Naphtorezorcin und Salzsäure. Ber. chem. Gesellsch. *41* (1783).

Tollens B. 1910. Abderhalden's Handbuch d. biochem. Arbeitsmethoden. II. (95).

Z Zakładu Farmakognozji i Botaniki Lekarskiej
Uniwersytetu Warszawskiego.
Kierownik: Prof. Dr WŁADYSŁAW MAZURKIEWICZ.

ANTONI OSSOWSKI.

O zdrewnieniu pierwotnej błony komórek miękiszu zieleniowego liści niektórych iglastych (Coniferae).

Rękopis nadesłany w dniu 20.II 1931.

Zdrewnienie (lignifikacja) pierwotnej błony komórkowej jest zjawiskiem dość częstem, przeważnie jednak występującem w komórkach martwych.

Żywe komórki stosunkowo rzadko wykazują zdrewnienie pierwotnej błony. Do takich należą komórki skórki (epidermis) nadziemnych organów Paprotników (Pteridophyta), jak to wykazali Lemaire ('83), Thomae ('86), Gjokic ('95), Hegler ('90) K. Linsbauer ('98, '99), a w podziemnych — Poirault ('93).

Zdrewnienie komórek skórki zauważone zostało i u Sagowców (Cycadinae) przez Lemaire'a ('83), Karzel'a ('08), Niggl'a ('81). Częściej występuje ono u Iglastych—Coniferae (Lemaire '83, K. Linsbauer '30), natomiast rzadziej w nadziemnych i podziemnych organach u Jednoliściennych—Monocotyledones (Wille '17, Grüss '27).

U Dwuliściennych (Dicotyledones) zjawisko to zauważone zostało przez Niedenzu ('91) u Hamamelidacaae, przez Tondera ('91) u Eryngium campestre, przez Guttenberg'a ('07) u Laurus nobilis, Quercus ilex, a u Nerium zauważył je Dippel ('98). Ponadto drewnieją błony komórek zewnętrznej skórki powłoki (testa) nasion Prunus amygdalus (Vogl '80), nasion niektórych Solanaceae (Harz '85), oraz innych Dwuliściennych (Netolitzky '26).

Prócz komórek skórki drewnieje błona komórkowa i w przedechach (stomata). U Sagowców i Iglastych zdrewnienie przedechów stwierdził Lemaire ('83).

W komórkach skórki błona komórkowa drewnieje nie całkowicie lecz, jak stwierdzono, tylko błona pierwotna.

Do żywych komórek, w których drewnieje pierwotna błona komórkowa należałoby zaliczyć również i komórki miękiszu zieleniowego liści niektórych Iglastych, jak to wynika z poniżej przytoczonych badań.

Badane były liście Iglastych, należących do następujących rodzin.

Taxaceae — Cisowate.

Taxus baccata L., Cephalotaxus drupacea var. fastigiata Piliger, Cephalotaxus Fortunei Hook.

Pinaceae — Sosnowate.

Juniperus communis L., Taxodium distichum Rich., Sciadopitis verticillata Sieb. et Zucc., Cedrus atlantica Man., Pseudotsuga Douglasii Car., Picea excelsa Lk., Sequoia sempervirens Endl., Pinus Coulteri D. Don, Pinus laricio Poir., Pinus montana Mill., Pinus monticola D. Don, Pinus rigida Mill., Pinus sinensis Lamb., Pinus silvestris L., Pinus ponderosa Dougl., Cryptomeria japonica D. Don, Araucaria excelsa R. Br., Pinus cembra L., Pinus halepensis Mill.

W zbadanych gatunkach zdrewnienie pierwotnej błony komórek miękiszu zieleniowego zostało stwierdzone w liściach nie wszystkich gatunków. Najczęściej występowało ono w wymienionych komórkach liści gatunków rodzaju Pinus: u Pinus Coulteri, Pinus laricio, Pinus montana, Pinus cembra, Pinus halepensis, Pinus monticola, Pinus rigida, Pinus sinensis, Pinus silvestris, Pinus ponderosa. Pozatem również w liściach Cedrus atlantica, Pseudotsuga Douglasii, Picea excelsa; natomiast u Sciadopitis verticillata, Cryptomeria japonica, Sequoia sempervirens, Araucaria excelsa, zdrewnienia pierwotnej błony komórek miękiszu zieleniowego nie stwierdzono, jak również w liściach badanych gatunków, należących do Pinaceae podrodziny Cupressineae, oraz do rodziny Taxaceae. Celem stwierdzenia zdrewnienia pierwotnej błony komórkowej stosowałem floroglucynę

z kwasem solnym (Wiesner '78) oraz siarczan aniliny (Runge '34, Schapringer '63, Wiesner '67). Odczynnik Mäule'go ('01), również zmodyfikowany przez zamianę nadmanganianu potasowego 5% kwasem chromowym nie dawał właściwego czerwonego zabarwienia lecz brunatne w miejscach występowania ligniny (drewnika).

Zdrewnienie pierwotnej błony w komórkach miękiszu zieleniowego najsilniej występowało w liściach Pseudotsuga Douglasii i Picea excelsa, w tych ostatnich niemal równomiernie w całem śródliściu (mesophyllum); u Pseudotsuga silniej w pobliżu wiązki, słabiej ku obwodowi, niemniej jednak wyraźnie.

Pozatem zdrewnienie pierwotnej błony często było silniejsze w komórkach miękiszu zieleniowego, położonych przy podskórzu [1]) (hypodermis). Silniejszą reakcję wykazywały również maczugowato zakończone ramiona komórek miękiszu ramieniowego w liściach, w których się znajdował.

Stopień zdrewnienia pierwotnej błony nie był jednakowy; zabarwienie otrzymywane z wymienionemi odczynnikami różniło się w swej sile, było jednak w wypadkach, gdzie słabiej występowało, zawsze wyraźne.

Prócz komórek miękiszu zieleniowego zdrewnienie pierwotnej błony występowało i w komórkach skórki, bądź całkowicie, bądź tylko na bocznych i wewnętrznych ściankach, a w szpilkach wszystkich badanych gatunków również i w błonie przedechów. Celem szerszego ujęcia tego zjawiska badałem i jednoroczne liście Picea excelsa, stwierdzając zdrewnienie pierwotnej błony i w okresie wcześniejszym — w pierwszym roku ich rozwoju.

Zjawisko drewnienia pierwotnej błony komórek miękiszu zieleniowego, zauważone w liściach Iglastych, występuje również i w śródliściu Cycas revoluta Thunb. (Czapek '13).

Wykazanie zdrewnienia pierwotnej błony żywych komórek miękiszu zieleniowego w liściach niektórych Iglastych przyczynić się może do wyjaśnienia znaczenia, jakie w pewnych wypadkach posiadać może zdrewniała błona komórkowa.

Linsbauer ('99, '30), omawiając drewnienie błony komorek

---

[1]) Mazurkiewicz Wł. 1925. Projekt słownictwa anatomiczno-botanicznego. Wiadom. Farmaceut. (627, 647).

skórki w badanym przez siebie materjale, wyraża pogląd, że zjawisko to wiąże się, być może, z zapotrzebowaniem i przechowywaniem wody; zdrewniałe bowiem błony łatwiej nasiąkają wodą i zatrzymując ją, mogą oddawać wnętrzu komórki. Pogląd powyższy podzielany również przez Porsch'a ('26) możnaby przyjąć celem wytłomaczenia zjawiska drewnienia pierwotnej błony komórek miękiszu zieleniowego zbadanych liści Iglastych, skąpo zaopatrzonych w tkankę przewodzącą wodę; czynność tej tkanki, wzmożona przez czynność tkanki „transfuzyjnej" (Transfusionsgewebe), w niektórych razach byłaby jeszcze wzmocniona przez nasiąkliwą zdrewniałą pierwotną błonę.

Wyniki powyżej przytoczone wykazują, że w błonie komórek miękiszu zieleniowego liści niektórych Iglastych z rodziny Pinaceae podrodziny Abietineae występuje ciekawe zjawisko drewnienia pierwotnej błony komórkowej. Zjawisko to nie występowało w badanych gatunkach, należących do rodziny Pinacae podrodziny Cupressineae, a również i w badanych gatunkach należących do rodziny Taxaceae.

The Institute of Pharmacognosy and Medicinal Botany of the University of Warsaw.
Director: Prof. W. MAZURKIEWICZ, Med. D.

ANTONI OSSOWSKI.

On the lignification of middle-lamella of the mesophyll cells of leaves of some conifers.

Summary.

The middle - lamella of mesophyll cells of leaves of some Conifers (below mentioned) belonging to the family of Pinaceae subfamily Abietineae: Pinus Coulteri D. Don, Pinus laricio Poir., Pinus montana Mill., Pinus cembra L., Pinus halepensis Mill. Pinus monticola D. Don, Pinus rigida Mill., Pinus sinensis Lamb., Pinus Silvestris L., Pinus ponderosa Dougl. Cedrus atlantica

Man., Pseudotsuga Douglasii Carr., Picea excelsa Lk. concluding from the results of reactions is lignified. In leaves of Sciadopitis verticillata Sieb. et Zucc., Cryptomeria japonica D. Don, Sequoia sempervirens Endl., Araucaria excelsa R. Br. and in leaves of species belonging to Pinaceae - Cupressineae: Juniperus communis L., Taxodium distichum Rich. and also to family of Taxaceae: Taxus baccata L., Cephalotaxus drupaeca var. fastigiata Pilg., Cephalotaxus Fortunei Hook the middle - lamella of mesophyll cells is not lignified.

In order to corroborate the lignification of middle-lamella there was used phloroglucin with hydrochloric acid and aniline sulphate with sulphuric acid. The reagent of Mäule stains the middle - lamella only brown or brownish.

The lignification was strongest in the middle - lamella above mentioned cells in leaves of Pseudotsuga Douglasii and Picea excelsa.

There was also investigated the one year old leaves of Picea excelsa; the mesophyll cells in such leaves had also lignified middle - lamella.

PIŚMIENNICTWO.

Czapek Fr. 1913. Biochemie der Pflanzen 1 (692).

Dippel L. 1898. Das Mikroskop und seine Anwendung.

Gjokic G. 1895. Ueber die chemische Beschaffenheit der Zellhäute bei den Moosen. Oesterreich. Botan. Ztg. 45 (330).

Grüss J. 1927. Die Luftblätter der Nymphaeaceen. Ber. Deutsch. Botan. Geselsch. 45 (454).

Guttenberg H. 1907, Anatom.-physiolog. Untersuchung. über das immergrüne Laubblatt der Mediterranflora. Englers Botan. Jahrb. *38* (383).

Harz C. 1885. Verholzung bei höheren Pflanzen, spez. ü. d. Vorkommen von Lignin in Samenschalen. Bot. Centralblatt *24* (90). Cytow. według Netolitzky F. 1926. Anatom d. Angiospermen - Samen (281).

Hegler R. 1890. Histochem. Untersuchungen verholzter Membranen. Flora. *48* (31).

Karzel R. 1908. Zur Verholzung der Spaltöffnungen bei Cycadeen. Wiesner Festschrift. *510.*

Lemaire A. 1883. De la lignification de quelques membranes épidermiques. Annal. Scienc. natur. Botan. Ser. VI *15* (297).

Linsbauer K. 1898. Beitr. zur vergleichenden Anatomie tropischer Lycopodien.

Sitzber. Akad. Wissensch. Wien. mathem.-nat. Kl. Abt. I. *107* (995).

Linsbauer K. 1899. Zur Verbreitung des Lignins bei Gefässkryptogamen. Oesterr. Botan. Ztg. *49* (317).

Linsbauer K. 1930. Die Epidermis. Handbuch der Pflanzen-anatomie *4* (73).

Mäule C. 1901. Verhalten verholzter Membranen gegen Kaliumpermanganat. Beitr. z. wiss. Bot. 4 (166). Cytow. włg. C. v. Wisselingh'a: Die Zellmembran. Handb. d. Pflanzenanatomie III/2 (104) 1924.

Netolitzky F. 1926. Anatomie der Angiospermen Samen (115, 117 i dalsze).

Niedenzu F. 1891. Hamamelidaceae A. Engler u. K. Prantl. Die natürlichen Pflanzenfamilien. 3/2a. (73).

Niggl M. 1881. Das Indol als Reagens auf verholzte Membranen. Flora. *64* (345, 561).

Poirault G. 1893. Recherches anatomiques sur les Cryptogames vasculaires. Annal. Scienc. natur. Botan. Ser. VII *18* (113).

Porsch O. 1926. Zur physiol. Bedeutung der Verholzung. Ber. Deutsch. Botan. Geselsch. 44 (137).

Runge. 1834. Poggendorfs Annal. 31 (63) cytow. wedł. Wiesner'a: Die Rohstoffe des Pflanzenreiches III. Aufl II. Bd. (336) 1918.

Schapringer. 1863. Dinglers Polytechn. Journ. 176 (166) cytow. wedł. Wiesner'a: Die Rohstoffe des Pflanzenreiches III. Aufl. II. Bd. 336, 1918.

Thomae K. 1886. Die Blattstiele der Farne. Jahrb. für wissensch. Botan *17* (99).

Tondera Fr. 1891. Ueber d. anatomisch. Verwandschaftverhältnisse d. Umbeliferengattungen. Ref. Beich. Botan. Centralbl. 1892 (185).

Wille Fr. 1917. Anatom.-physiolog. Untersuchung, am Gramineenrhizom. Beihefte Botan. Centralbl. 33/1 (1).

Wiesner J. 1867. Anatom. u. Histochem. über das Zuckerrohr. Karstens botan Untersuchungen *1* (120).

Wiesner J. 1878. Note über das Verhalten des Phloroglucins und einiger verwandter Körper zur verholtzen Zellmenbran. Sitzungsberichte d. Akad. d. Wiss. in Wien 77/I (527).

Vogl A. 1880. Commentar z. oesterreich. Pharmacopoe. III. Aufl. I Bd. (195).

Sprawozdanie z posiedzeń Polskiego Towarzystwa Popierania Nauk Farmaceutycznych „Lechicja“ w 1929 i 1930 r.

I. Sprawozdanie z posiedzeń Zarządu.

Posiedzenie XXVIII z dnia 11 kwietnia 1929 roku.

Jednogłośnie postanowiono zaproponować Walnemu Zgromadzeniu wybranie na członka honorowego Towarzystwa d-ra Adama Maurizio, profesora honorowego Wydziału Farmaceutycznego Uniwersytetu Warszawskiego.

Posiedzenie XXIX z dnia 23 kwietnia 1929 roku.

Przyjęto projekt sprawozdania z działalności Towarzystwa za rok 1928, sprawozdanie kasowe i projekt preliminarza budżetowego na 1929 rok.

Na członków zwyczajnych zostali przyjęci pp.: Grzegorz Dziemski, wł. apteki z Chełma; Czesław Fink-Finowicki z Warszawy; dr. Kazimierz Lindendfeld, st. asystent Zakładu Chemji Farmaceutycznej Uniw. Warsz.; Czesław Nałęcz z Warszawy; St. Pasierbiński z Zawiercia; Antoni Siermantowski z Olkusza.

Na członka wspierającego został przyjęty p. Klemens Rola, wł. apteki w Kurowie Lubelskim.

Na członka nadzwyczajnego został przyjęty p. mag Józef Heidenberg, student IV roku Wydz. Farm.

Posiedzenie XXX z dnia 19 listopada 1929 roku.

Na członków zwyczajnych zostali przyjęci pp.: Marjan Dygnarowicz ze Szczuczyna; Jan Gaweł, wł. apteki w Jasieńcu; Leon Plewiński ze Słupcy; Polskie Powszechne Tow. Farmac. — Okręg Lwowski; A. Szwabe z Aleksandrowa koło Łodzi.

Na członków nadzwyczajnych zostali przyjęci pp.: Juljusz Biederman, Stanisław Biele, Czesław Dybowski, Józef Endraszka i Antoni Kawiński — studenci farmacji Uniw. Warsz.

Posiedzenie XXXI z dnia 24 marca 1930 roku.

Przyjęto propozycję Warszawskiego Tow. Farmaceutycznego w sprawie urządzania przez Tow. Pop. Nauk. Farmac. kursów dokształcających dla dyplomowanych farmaceutów. Uznano narazie za najpotrzebniejsze zorganizowanie kursu ogólnego, któryby ułatwił słuchaczom badanie leków według wymagań projektowanej farmakopei polskiej. Dlatego większa część czasu powinna być poświęcona ćwiczeniom w pracowniach. Opracowano i uzgodniono z zainteresowanymi profesorami program kursów. O ileby zgłosiła się odpowiednia ilość osób (nie mniej 25), postanowiono urządzić pierwszy 4-tygodniowy kurs już we wrześniu 1930 roku, przyczem zdecydowano działać w tej sprawie w porozumieniu z Warsz. Tow. Farmac. i Związkiem Zaw. Farmac. Pracowników.

Na członków zwyczajnych zostali przyjęci pp.: prof. Konstanty Hrynakowski z Poznania i mag. farm. Bogumił Raciński z Warszawy.

Posiedzenie XXXII z dnia 27 maja 1930 roku.

Przyjęto projekt sprawozdania z działalności Towarzystwa za 1929 rok, sprawozdanie kasowe i projekt preliminarza budżetowego na 1930 rok.

Uzwyczajniono następujących członków nadzwyczajnych: Juljusza Biedermana, Stanisława Bielego, Czesława Dybowskiego, Józefa Endraszkę, Józefa Heidenberga i Antoniego Kawińskiego.

Przyjęto do wiadomości zawiadomienie o powstaniu Stowarzyszenia dyplomowanych farmaceutów pod nazwą „Nowa Farmacja".

Posiedzenie XXXIII z dnia 18 listopada 1930 roku.

Dyskutowano nad sprawą wydania farmakopei polskiej.

Przyjęto do wiadomości wyjaśnienie sekretarza, że projektowane kursy dokształcające w roku bieżącym nie mogły się odbyć z powodu zbyt małej ilości kandydatów.

II. Sprawozdanie z VII-go Zwyczajnego Walnego Zgromadzenia z dnia 23 kwietnia 1929 roku.

Obecnych 28 członwków i 5 gości. Na przewodniczącego wybrano d-ra C. Wichrowskiego, który na sekretarza zaprosił mag. M. Rostafińskiego.

1. Na wniosek Zarządu wybrano na członka honorowego Towarzystwa d-ra Adama Maurizio, profesora honorowego Wydziału Farmaceutycznego Uniw. Warsz.

2. (28). Prof. A. Maurizio wygłosił referat p. t. „Pożywienie w czasach głodu".

3. Przyjęto protokół z V-go Zwyczajnego Walnego Zgromadzenia z dnia 20 marca 1928 roku.

4. Sprawozdanie z działalności Zarządu za rok 1928 złożył sekretarz B. Olszewski.

Zarząd stanowili pp.: prof. A. Koss — prezes, prof. J. Zaleski — vice-prezes, mag. J. Gessner — skarbnik, mag. B. Olszewski — sekretarz, dr. A. Ossowski — bibljotekarz, mag. A. Ossowski — redaktor Roczników Farmacji, oraz prof. Br. Koskowski i dr. St. Otolski — członkowie Zarządu.

W okresie sprawozdawczym odbyto 3 posiedzenia Zarządu, 1 Walne Zgromadzenie z referatem i 3 zebrania referatowe. Wygłoszono 5 referatów. W zebraniach ogólnych uczestniczyło 24—39 osób, w tem było 24—34 członków.

W roku sprawozdawczym wydano zeszyt 3—4 tomu V-go Roczników Farmacji. Wzamian za Roczniki Towarzystwo otrzymywało 8 pism krajowych i zagranicznych.

Na 1 stycznia 1929 roku Towarzystwo liczyło 399 członków. Przyjęto 5 członków zwyczajnych, skreślono 13 członków i zmarł członek - założyciel Aleksander Trębaczkiewicz. Pamięć Zmarłego uczczono przez powstanie.

W końcu 1928 roku wydano i rozesłano do aptekarzy odezwy z prośbą o poparcie Towarzystwa.

5. Przyjęto złożone przez skarbnika J. Gessnera sprawozdanie kasowe za 1928 rok.

6. Przyjęto do wiadomości sprawozdanie Komisji Kontrolującej i udzielono Zarządowi absolutorjum.

7. Do Zarządu wybrano ponownie J. Gessnera, B. Olszewskiego, A. Ossowskiego (aptekarza) i St. Otolskiego.

8. Do Komisji Kontrolującej wybrano ponownie pp.: W. Stelmaszczyka, d-ra St. Weila i d-ra C. Wichrowskiego.

Sprawozdanie kasowe za 1928 rok.

Przychód.

Pozostałość na 1 stycznia 1928 roku	Zł.	5757.16
Składki członkowskie	„	918.61
Ze sprzedaży Roczników Farmacji	„	1216.59
Procenty	„	475.00
Razem	Zł.	8367.36

Rozchód.

Pensja urzędniczki	Zł.	225.00
Wydawnictwo Roczników Farmacji i koszty ich rozesłania	„	3954.70
Pozostałość na 1 stycznia 1929 roku	„	4187.66
Razem	Zł.	8367.36

III. Sprawozdanie z VIII-go Zwyczajnego Walnego Zgromadzenia z dnia 27 maja 1930 roku.

Obecnych 30 członków i 16 gości. Na przewodniczącego został wybrany mjr. W. Jakubowski, który na sekretarza zaprosił mag. St. Krauzego.

1. (30) Adj. B. Olszewski wygłosił referat p. t. „Przyczynki do rozróżniania olejów roślinnych".

2. Przyjęto protokół z VII-go Zwyczajnego Walnego Zgromadzenia z dnia 23 kwietnia 1929 roku.

3. Sprawozdanie z działalności Zarządu za rok 1929 złożył sekretarz B. Olszewski.

Skład Zarządu był taki sam, jak w roku poprzednim.

W okresie sprawozdawczym odbyto 3 posiedzenia Zarządu, 1 walne zgromadzenie z referatem i 1 zebranie referatowe. Wygłoszono 2 referaty. W zebraniach ogólnych uczestniczyło 33—40 osób, w tem po 28 członków.

W roku ubiegłym wydano VI-y tom Roczników Farmacji (za 1928 rok). Wzamian za Roczniki Towarzystwo otrzymywało 9 pism krajowych i zagranicznych.

Ilość członków powiększyła się o 1 członka honorowego, 1 członka wspierającego, 11 członków zwyczajnych i 6 członków nadzwyczajnych. Na 1 stycznia 1930 roku Towarzystwo

liczyło 418 członków, jednakże większość członków nie opłacała składek, co utrudniało działalność Towarzystwa, przytem odczuwał się również brak prelegentów.

4. Przyjęto odczytane przez skarbnika J. Gessnera sprawozdanie kasowe za 1929 rok.

5. Po odczytaniu sprawozdania Komisji Kontrolującej udzielono Zarządowi absolutorjum.

6. Do Zarządu wybrano ponownie: na prezesa prof. A. Kossa, na vice-prezesa prof. J. Zaleskiego, na członków Zarządu prof. Br. Koskowskiego i d-ra A. Ossowskiego.

Sprawozdanie kasowe za 1929 rok.

Przychód.

Pozostałość na 1 stycznia 1929 roku	Zł.	1187.66
Składki członkowskie	„	1259.45
Procenty	„	475.00
Razem	Zł.	5922.11

Rozchód.

Pensja urzędniczki	Zł.	525.00
Wydawnictwo i wysyłka Roczników Farmacji . .	„	1207.95
Pozostałość na 1 stycznia 1930 roku	„	4189.16
Razem	Zł.	5922.11

IV. Sprawozdanie z posiedzeń naukowych Towarzystwa.

Posiedzenie XV z dnia 19 listopada 1929 roku. Obecnych 39 osób.

Wygłosił referat:

29. Doc. dr. St. Weil — Sprawozdanie z Kongresu i wrażenia z wystawy w Barcelonie.